

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON BORENIUM-IONEN
UND ZUR STRUKTURCHEMIE VON
BOR-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN**

Elisabeth Hanecker



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Chemie von Borenium-Ionen
und zur Strukturchemie von
Bor-Stickstoff-Verbindungen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Elisabeth Hanecker
aus Neuburg an der Donau

Juni 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1986

Ein Dankeschön

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1983 bis
Januar 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-
Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich an dieser Stelle für sein Interesse
an dieser Arbeit, für zahlreiche Anregungen und seine groß-
zügige Unterstützung.

Desweiteren gilt mein Dank allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises für die Bereitschaft zur Zusammenarbeit und ihre vielfältigen Hilfen. Im Besonderen danke ich:

- Frau A. Bittner, Frau Dr. H. Prigge, Herrn U. Wietelmann und Herrn Dr. D. Schlosser für die Aufnahme zahlreicher Spektren;
- Frau M. Bürklin, Frau Dr. K. Neukirchinger, den Herren Dr.F. Dirschl, Dr. B. Glaser, P. Kölle, Prof. Dr. K. Niedenzu, Dr. W. Storch, Dr. S. Weber und U. Wietelmann für die Überlassung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse;
- Herrn V. Hyna und Frau K. Schmid, die mich im Rahmen ihres Fortgeschrittenen Praktikums mit viel Eifer unterstützten;
- Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steinmann für die Hilfe bei Schwierigkeiten am Diffraktometer;
- Frau R. Wagner für ihre Hilfe beim Anfertigen der Zeichnungen;
- Frau S. Kerschl und Frau C. Stader für zahlreiche Diskussionen;
- den Mitarbeitern der analytischen und spektroskopischen Abteilung für ihre zuverlässige und prompte Erledigung der Untersuchungen.

Ferner gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Aufgabenstellung	1
1 Kationen des Bors der Koordinationszahl 3	5
1.1 Darstellung von Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 3 durch Addition von Säuren	5
1.1.1 Einleitung	5
1.1.2 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-dialkyl-1,3,2-diazaboracyclopentan mit Säuren	/
1.1.2.1 Reaktion von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboracyclopentan, <u>3</u>	7
1.1.2.2 Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-di-t.butyl-1,3,2-diazaboracyclopentan, <u>5</u>	11
1.1.3 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-dialkyl-1,3,2-diazaboracyclohexan mit Säuren	12
1.1.3.1 Umsetzungen zu Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 3	12
1.1.3.2 Umsetzungen mit Methansulfonsäure	15
1.1.3.3 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaboracyclohexan mit Lewissäuren	17
1.1.4 Diskussion	20
1.2 Erzeugung von Pyridin-dihalogenbor(1+)-Kationen, ausgehend von Addukten	25
1.2.1 Einleitung	25
1.2.2 Reaktion von Pyridin-Bortrihalogeniden mit Aluminiumhalogenid	26
1.2.3 ¹ H-NMR-Spektren	33
1.2.4 Reaktionen von Addukten py·BX ₃ , <u>17</u> - <u>19</u> , mit GaCl ₃	35
1.2.5 Reaktionen von py·BF ₃ , <u>26</u> , mit Lewissäuren	35

1.3	Ionische Zwischenstufen bei der elektrophilen Substitution von Pyrazabolen	38
1.3.1	Einleitung	38
1.3.2	Umsetzungen von Pyrazabolen mit Lewissäuren	39
1.3.3	Charakterisierung der Verbindungen <u>31</u> und <u>33</u>	40
1.3.4	Diskussion	45
2	Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen an Borheterocyclen und Bor-Stickstoffsystemen	47
2.1	Vorbemerkung	47
2.2	Kristall- und Molekülstrukturen von Pyrazabolen	49
2.2.1	Einleitung	49
2.2.2	Beschreibung der Ergebnisse	51
2.2.2.1	Kristall- und Molekülstruktur von 4,4,8,8-Tetrafluorpyrazabol, <u>2.1</u>	51
2.2.2.2	Kristall- und Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetramethylpyrazabol, <u>2.2</u>	61
2.2.2.3	Kristall- und Molekülstrukturen von pyrazolyl-substituierten Pyrazabolen	63
2.2.2.3.1	4,4'-Bis(pyrazol-1-yl)pyrazabol, <u>2.3</u>	63
2.2.2.3.2	4,8-Diethyl-4,8-dipyrazolylpyrazabole <u>2.4</u> und <u>2.5</u>	66
2.2.2.3.2.1	Das trans-Isomere, <u>2.4</u>	66
2.2.2.3.2.2	Das cis-Isomere, <u>2.5</u>	68
2.2.2.3.3	Vergleichende Strukturdiskussion	71
2.2.3	Diskussion	73
2.3	Kristall- und Molekülstruktur zweier Silaborazine	79
2.3.1	Vorbemerkung	79
2.3.2	Kristall- und Molekülstruktur von 2,3,4,5,6-Pentamethyl-1,1-diphenyl-1-silaborazin, <u>3.1</u>	81
2.3.3	Kristall- und Molekülstruktur von 2,4,5,6-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disilaborazin, <u>3.2</u>	85
2.3.4	Diskussion	87

2.4	Kristall- und Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetra(tert.-butyl)-2,4,6,8-tetramethyloctahydro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraborocin, <u>4.1</u>	90
2.4.1	Vorbemerkung	90
2.4.2	Beschreibung der Kristall- und Molekülstruktur	91
2.5	Röntgenstrukturanalyse von 1-tert.-Butyl-2,3-ditetramethylpiperidino-azadiboriridin, <u>5.1</u>	95
2.5.1	Einleitung	95
2.5.2	Kristall- und Molekülstruktur von <u>5.1</u>	96
2.5.3	Diskussion	99
2.6	Kristall- und Molekülstruktur von viergliedrigen Ringsystemen	102
2.6.1	Kristall- und Molekülstruktur von 2-t. Butyl-3.3-dibrom-1.5.5.9.9-pentamethyl-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, <u>6.1</u>	102
2.6.1.1	Vorbemerkung	102
2.6.1.2	Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung	103
2.6.2	Kristall- und Molekülstruktur von 1-tert. Butyl-2-tmp-3,3,4,4-tetracyan-1,2-azaboretidin, <u>6.2</u>	107
2.6.2.1	Vorbemerkung	107
2.6.2.2	Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung von <u>6.2</u>	107
2.6.3	Kristall- und Molekülstruktur von 1',3'-Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-dispiro[fluoren-9,2'-(1',3-diboretan)-4',9"-fluoren], <u>6.3</u>	112
2.6.3.1	Vorbemerkung	112
2.6.3.2	Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von <u>6.3</u>	112
2.6.4	Kristall- und Molekülstruktur von 2,4-Bis-(tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diselenadiboretan, <u>6.4</u>	116
2.6.4.1	Vorbemerkung	116
2.6.4.2	Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung	117
2.6.4.3	Vergleich der Dichalcogendiboretane	119
2.6.5	Diskussion der viergliedrigen Ringsysteme	120

2.7	Kristall- und Molekülstrukturen zweier Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 2	124
2.7.1	Vorbemerkung	124
2.7.2	Kristall- und Molekülstruktur von Bis(tert.-butyl-benzyl-amino)bor(1+)-tetrachloro-aluminat, <u>7.1</u>	124
2.7.3	Kristall- und Molekülstruktur von (9-Fluorenyliden)tetramethylpiperidino-boran, <u>7.2</u>	128
2.7.4	Diskussion	133
2.8	Kristall- und Molekülstruktur von Trimethyl-amino-benzyl-cyano-hydrido-boran, <u>8.1</u>	136
2.8.1	Vorbemerkung	136
2.8.2	Beschreibung der Struktur von <u>8.1</u>	136
2.9	Kristall- und Molekülstruktur von Diaza- λ^2 -phosphonia- λ^5 -stannata-cyclobutan, <u>9.1</u>	139
2.9.1	Einleitung	139
2.9.2	Kristall- und Molekülstruktur von <u>9.1</u>	139
2.10	Kristall- und Molekülstruktur von Tetramethyl-piperidinium-bromid, <u>10.1</u>	143
2.10.1	Vorbemerkung	143
2.10.2	Kristall- und Molekülstruktur von <u>10.1</u>	143
2.10.3	Diskussion	147
	Experimenteller Teil zum 1. Kapitel	150
	Allgemeines zu Arbeitstechnik und Analytik	150
	Ausgangsmaterialien	151
	Versuche zu Kapitel 1.1	153
	Versuche zu Kapitel 1.2	165
	Versuche zu Kapitel 1.3	172
	Experimentelles zu den Röntgenstrukturuntersuchungen	177
	Zusammenfassung der Ergebnisse	244
	Literaturverzeichnis	248
	Lebenslauf	

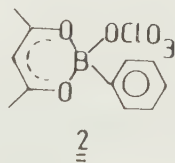
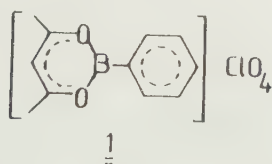
Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum
Tab.	Tabelle
h	Stunde(n)
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
sep	Septett
m	Multiplett
v.d.W.	van der Waals
Me	Methyl
Et	Ethyl
iPr	isoPropyl
Ph	Phenyl
py	Pyridin
pz	Pyrazolyl
pz'	1,3-Dimethyl-pyrazolyl
tmp	Tetramethylpiperidino
Mes	2,4,6-tri-tert.-butylphenyl
Hal	Halogen
D	Donor
R, X, Y	funktionelle Reste

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie des Bors wird geprägt von neutralen drei- und vierfach koordinierten Verbindungen sowie von Borat-Ionen¹⁾. Obwohl schon 1906 ein Boroniumsalz²⁾ entdeckt wurde, führten erst die Arbeiten von Parry³⁾ et al. über die Struktur des Diammoniakats des Diborans $[(H_3N)_2BH_2^+BH_4^-]$ dazu, Diaminborkationen als Zwischenstufe bei der Aminolyse von Boranen zu erkennen⁴⁾.

Ryschkewitsch⁵⁾ charakterisierte viele Salze vom Typ $X_2BL_2^+$, XL_3^{2+} und BL_4^{3+} ; selbst die Existenz zweifach koordinierter Bor-Kationen bestätigte sich⁶⁾. In der Literatur als Kationen des Bors der Koordinationszahl 3 beschriebene Verbindungen, die Boronium-Salze⁷⁾ 1 erwiesen sich nach NMR-Untersuchungen als Addukte⁸⁾ 2.



C.K. Narula, H. Nöth, S. Weber und B. Rasthofer gelang die Darstellung einer Reihe von Kationen des Bors der Koordinationszahl 3⁹⁾. Damit wird aufgezeigt, daß Kationen des Bors mit niedriger Koordinationszahl eine erhebliche Rolle in der Borchemie spielen.

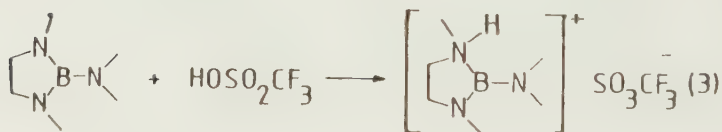
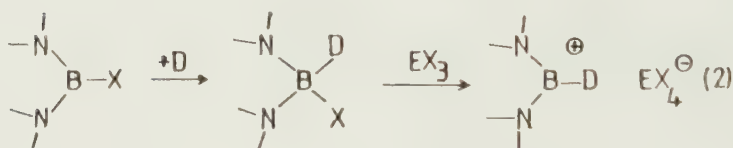
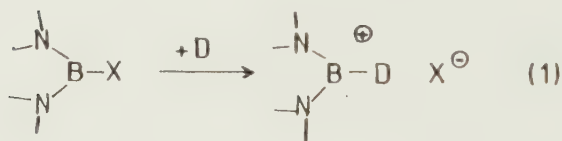
Zur Synthese von Kationen mit Bor der Koordinationszahl 3

(Borenium-Ionen) bieten sich mehrere Wege an:

das Einwirken von geeigneten Donormolekülen auf Diaminoborane nach (1)

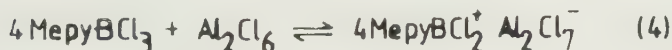
oder eines Halogenidacceptors auf ein Addukt nach (2)

und die Addition eines Protons an ein Tris(amino)boran nach (3)⁸⁾.

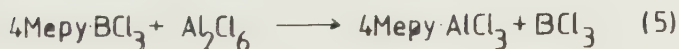


An diese dritte Methode knüpft das 1. Kapitel der vorliegenden Arbeit. Dabei wird die Säure variiert und der Einfluß von Substituenten und Ringgröße auf den Angriff des Protons untersucht.

Ryschkewitsch¹⁰⁾ beschrieb als erster die Abstraktion eines Halogens von einem tetrakoordinierten Boraddukt, die ¹¹B-NMR-Daten stimmen mit dem in Gleichung (4) beschriebenen Gleichgewicht überein.



Auch eine Konkurrenzreaktion nach (5) um die Base darf nicht ausgeschlossen werden.

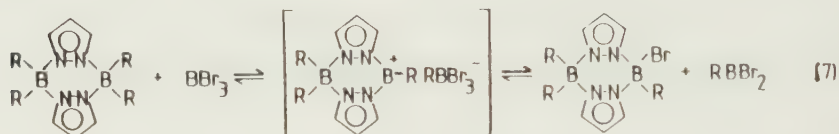


Die Untersuchung dieses Reaktionsverlaufs, unter Veränderung der Addukte und Lewisäuren, beschreibt das 2. Kapitel zur Kationenchemie.

Bei Substitutionsreaktionen an tetrakoordiniertem Bor spielen kationische Übergangszustände eine wichtige Rolle. Als Beispiel sei der Halogenaustausch mit isotopenmarkiertem ¹⁰BBr₃ angeführt.



Einen weiteren Hinweis auf solche Zwischenstufen liefern Untersuchungen zur Substitution von Pyrazabolen¹¹⁾ mit BBr_3 . Dabei deutet ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum auf eine kationische Zwischenstufe nach (7) hin.



Das 3. Kapitel zur Kationenchemie beschäftigt sich mit der Charakterisierung einer solchen Zwischenstufe.

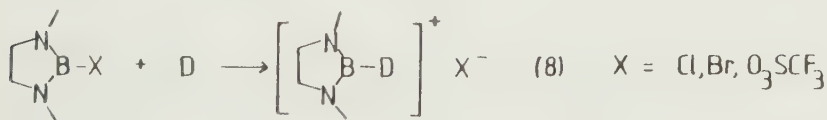
Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Ergebnisse von Röntgenstrukturuntersuchungen. Im Vordergrund stand die Ringkonformation. Des weiteren sollten die aus spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturen neuer Heterocyclen und von Molekülen mit "ungewöhnlicher Koordination" bestätigt und deren Konformation aufgeklärt werden.

1 Kationen des Bors der Koordinationszahl 3

1.1 Darstellung von Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 3 durch Addition von Säuren

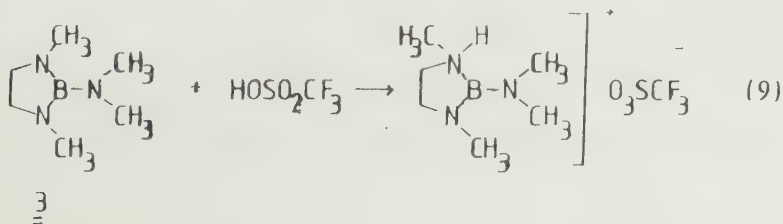
1.1.1 Einleitung

Stabile Kationen des Bors der Koordinationszahl 3 erhält man bei der Einwirkung von Stickstoffbasen wie Pyridin, Diphenylamin usw. auf 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinhalogenide bzw. -triflate⁹⁾ nach Gleichung (8).

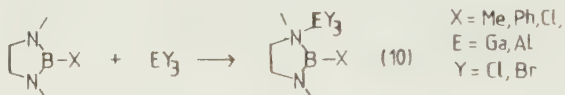


Das Diphenylaminaddukt konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Man findet ein asymmetrisches Diazaborolidinium-System, da das Diphenylamin-Proton an ein Ring-N-Atom gewandert ist⁹⁾.

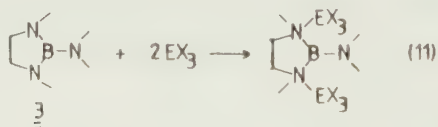
Stabile Borenium-Salze entstehen auch, wenn man Trifluormethansulfonsäure an 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 3 nach Gleichung (9) addiert⁹⁾.



Dem aciden Proton stehen auch in diesem Fall drei basische Zentren zur Verfügung. In Lösung fluktuiert das System, die Ring-N-Atome werden dabei bevorzugt, da so die Ringspannung herabgesetzt wird, die durch die drei sp^2 -hybridisierten B- und N-Atome bedingt ist. Die Koordination am Ringstickstoff geht auch aus Untersuchungen mit Lewissäuren hervor¹²⁾. Dabei addieren Diazaborolidine Lewissäuren wie $AlHal_3$ und $GaHal_3$ im Molverhältnis 1:1 nach Gleichung (10) zu Koordinationsverbindungen, in denen der Ligand einzähnig ist. Die Anlagerung erfolgt unabhängig vom Liganden am Ringstickstoff.



Im Gegensatz dazu liefert das Diazaborolidin 3 instabile 1:1- und stabile 1:2-Addukte, in denen die Lewissäure nur an den Ring-N-Atomen koordiniert ist¹²⁾.



Unter Einwirkung von HCl auf 3 wird die exocyclische BN-Bindung sofort gespalten und es tritt bei tiefer Temperatur Zersetzung ein¹³⁾.

Daher erscheint es interessant, andere Säuren zu addieren und zu untersuchen, ob Zersetzung, Substitution oder Addition erfolgt. Ebenso wurde der Methylrest am Ring-Stickstoff durch

den sperrigen t-Butyl-Liganden ersetzt, um einen Angriff des aciden Protons am exocyclischen N-Atom zu begünstigen.

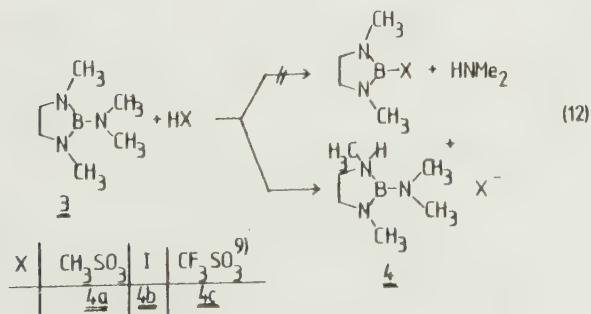
Da eine Entlastung der Ringspannung im Fünfringsystem zusätzlich die Kationenbildung unterstützt, wurden auch sechsgliedrige Ringsysteme in die Untersuchung mit eingeschlossen.

1.1.2 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-dialkyl-1,3,2-diazaboracyclopentan mit Säuren

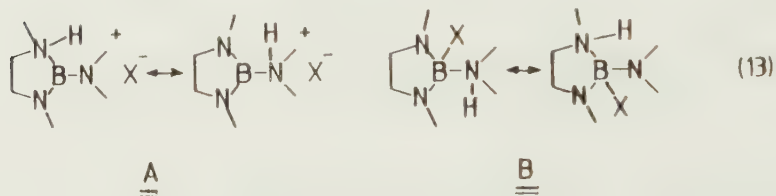
1.1.2.1 Reaktion von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboracyclopentan 3

Setzt man 3 mit Säuren wie $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und HI um, so kann nach Gleichung (12) Addition oder Substitution eintreten.

Beobachtet wird analog dem 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborolidinium(1+)-Triflat 4c⁹⁾ die Bildung stabiler Salze mit Kationen des Bors der Koordinationzahl 3.



Substitution kann schon anhand der ^{11}B -NMR-Daten ausgeschlossen werden, da ein O- bzw. I-Ligand eine deutliche Hochfeldverschiebung erwarten läßt. Viel beweiskräftiger gegen die Substitution ist, daß kein Dimethylamin entsteht. Dieses sollte sofort mit freier Säure weiter zu einem Ammoniumsalz reagieren und somit keine vollständige Umsetzung ermöglichen. Für die Struktur des Salzes stehen zwei Möglichkeiten zur Diskussion: die Bildung eines Kationen-Anionen-Paares A oder ein Lewis-Säure-Base-Addukt B.

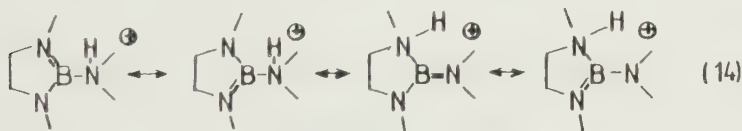


Gegen ein Addukt mit vierfach koordiniertem Bor sprechen eindeutig die ^{11}B -NMR-Daten, die mit einem relativ scharfen Signal bei 25 ppm auf dreifach koordiniertes Bor mit drei Stickstoffnachbarn hinweisen. Dies stimmt überein mit der Signallage von 1,3-Dimethyl-2(diphenylamino)-1,3,2-diazaborolidinium(1+)-Triflat⁹⁾. Für dieses Salz belegt eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig eine ionische Struktur, in der im festen Zustand ein Ringstickstoff protoniert wurde. In Lösung wird dieser Verbindung ebenso wie 4c eine fluktuierende Struktur zugeschrieben.

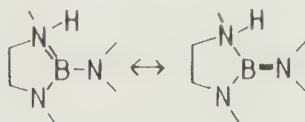
Die Daten in Tab. 1.1 erlauben Aussagen über die Konstitution der Verbindungen in Lösung.

Verbindung 4a zeigt eine Tieffeldverschiebung für alle Pro-

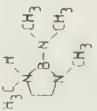
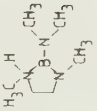
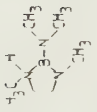
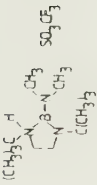
tonensignale im Vergleich zu 3. Die Signale für die Methyl- und Methylenprotonen sind breit. Eine Unterscheidung zwischen exo- und endo-Methylgruppen und ammoniumsubstituierte CH₃-Gruppe ist in Lösung nicht möglich. Dies spricht eindeutig für ein in Lösung fluktuierendes System, das durch folgende Formeln beschrieben werden kann.



Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten für 4b legen hingegen ein nichtfluktuierendes System, auch in Lösung, nahe. Die Methylenprotonen sind chemisch nicht mehr äquivalent, sondern spalten auf. Dies zeigt eine Verringerung der Symmetrie, somit wird ein Ringstickstoff chirales Zentrum. Die Protonensignale der CH₃-Gruppe am Ammoniumstickstoff erscheinen bei sehr tiefem Feld, während die Methylgruppen der sp²-hybridisierten N-Atome die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Auch aus der Intensitätsverteilung geht hervor, daß das acide Proton an einem der beiden Ringstickstoffatome gebunden vorliegt.



Tab. 1.1: NMR-Daten (in CDCl_3) von 4a - 4c und 6

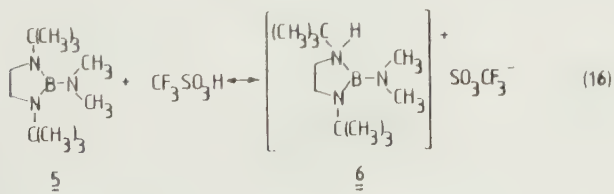
					
$\delta^{11}\text{B}$	<u>3</u> 26.7	<u>4a</u> 25.3	<u>4b</u> 24.8	<u>4c</u> 24.9	<u>6</u> 24.9
$\delta^1\text{H}$					
NCH_3	2.53 2.58 2.94	2.8 (br.) 3.5 (br.)	2.51 9 3.07 3 2.82-2.75 2 2.20-2.17 2	2.67 6 2.73 6 3.26 4	2.66 6 3.25 4
NH		8.0	8.2 1	7.89 1	7.2 1
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ CH_3SO_3		3.4			1.26 18

Obwohl die Basizität der drei N-Atome ähnlich sein sollte, wird der Ringstickstoff bevorzugt protoniert, da so die Ringspannung abnimmt, die durch die drei sp^2 -hybridisierten B- und N-Atome hervorgerufen wird.

1.1.2.2 Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-di-t.butyl-1,3,2-diazaboracyclopentan 5

Durch Übergang vom dimethylsubstituierten Diazaborolidin 3 zum sterisch anspruchsvolleren di-t.butylsubstituierten Diazaborolidin 5 sollte überprüft werden, ob durch Einführen einer sperrigen Gruppe die Protonierung am exocyclischen Stickstoff bevorzugt wird.

Wieder erhält man wie bei der Umsetzung 3 auch mit 5 und Trifluormethansulfonsäure ein Salz nach Gleichung (16).



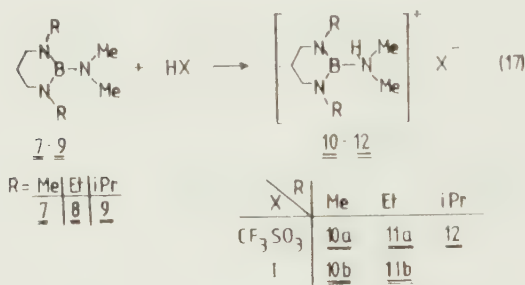
Die Bildung einer ionischen Verbindung 6 geht eindeutig aus den NMR-Daten hervor. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Verschiebung liegt im für dreifach koordiniertes Bor typischen Bereich. Die Frage nach dem Angriff des aciden Protons klären die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 1.1). Es zeigt sich, daß die sperrigen Liganden Protonierung am Ringstickstoff noch zulassen, so daß die Stabilität der Verbindung hauptsächlich aus der Entlastung der Ringspannung herrührt.

1.1.3 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-dialkyl-1,3,2-diazaboracyclohexan mit Säuren

1.1.3.1 Umsetzungen zu Kationen des Bors der Koordinationszahl 3

Während von Diazaborolidinen Kationenbildung schon bekannt war, sind von 1,3,2-Diazaboracyclohexanen ableitbare Kationen unbekannt. Bei diesen sollte der Ringspannungseffekt einen geringeren Einfluß auf Stabilität und Bildungstendenz als bei den Diazaborolidinium-Ionen nehmen.

Addiert man zu Diazaboracyclohexanen ein Moläquivalent Säure, so erhält man nach Gleichung (17) die Salze 10 bis 12.



Das ¹¹B-NMR-Signal der drei Salze liegt im für dreifach koordiniertes Bor typischen Bereich (~24 ppm; Tab. 1.2) und damit nur wenig im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen zu hohem Feld verschoben.

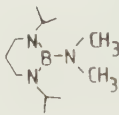
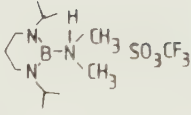
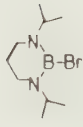
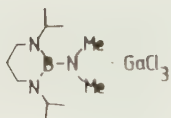
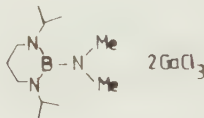
Der Angriff des aciden Protons erfolgt am exocyclischen Stickstoff. Eindeutig geht dies aus den ¹H-NMR-Daten der Verbin-

Tab. 1.2: NMR-Daten der Sechsringverbindungen

	<u>7</u>	<u>10a</u>	<u>10b</u>	
$\delta^{11}\text{B}$	25.6	24.1	24.8	
$\delta^1\text{H}$				
NCH_2	2.75 4	2.75 4	2.61 4	
NCH_3	2.53 12	2.53 6	2.46 6	
		2.61 6	2.42 6	
CH_2CH_2	1.64 2	1.67 2	1.54 2	
NH		7.2 1	7.87 1	
	<u>8</u>	<u>11a</u>	<u>11b</u>	
$\delta^{11}\text{B}$	25.9 ^{*)}	23.7 ^{*)}	24.1	20.9
$\delta^1\text{H}$				
NCH_3	2.50	2.84	2.82	
NCH_2	2.68-2.94	2.87-3.11	2.89	3.0-2.77
		2.81	3.10	
CH_2CH_2	1.63	1.78	1.77	1.73
CH_2CH_3	0.98	1.06	1.04	0.95
NH		7.2	7.7	
CH_3SO_3				2.96

^{*)} in CH_2CCl_2

Tab. 1.2: Fortsetzung

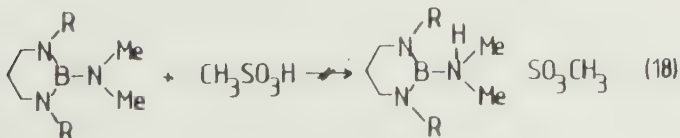
			
	<u>9</u>	<u>12</u>	<u>15</u>
$\delta^{11}\text{B}$	25.6	23.1 ^{*)}	25.7
$\delta^1\text{H}$			
NCH ₃	2.50 3	2.89	10
NCH ₂	2.71 2	2.7-2.83	2.85 2
CH ₂ CH ₂	1.61 1	1.73 2	1.75 1
NCH	3.54 1	3.61 2	4.15 1
CH(CH ₃) ₂	1.01 6	1.09 12	0.99 6
NH		7.2 1	
			
	<u>13</u>	<u>14</u>	
$\delta^{11}\text{B}$		27.3	27
$\delta^1\text{H}$			
NCH ₃		2.73 3	3.0 3
NCH ₂		3.09 2	3.12 2
CH ₂ CH ₂		2.04 1	2.07 1
NCH		4.05 1	3.96 1
CH(CH ₃) ₂		1.23 6	1.34 6

dungen 11 und 12 hervor. Sowohl in 8 als auch in 9 erscheint das Signal für die CH_3 -Protonen bei 2.50 ppm. In den Salzen 11 und 12 wird dieses Signal nach 2.8 - 2.9 ppm zu tiefem Feld verschoben, während für die restlichen Protonen nur eine geringfügige Änderung ihrer Signallage im Vergleich zum neutralen Sechsrings-System erfolgt.

7 zeigt für die Methylprotonen in CDCl_3 nur ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung. In den Salzen 10a und 10b spaltet dieses Signal in zwei Singulets auf. Die Salze besitzen kein chirales Zentrum, da die Ringprotonen als Triplett und Quartett ein einfaches Spinsystem aufweisen. Somit müssen die Kationen der Salze 10a und 10b entweder in Lösung fluktuieren, oder die Protonierung findet am exocyclischen Stickstoff statt. Für letzteres sprechen auch die nachfolgend beschriebenen Reaktionen.

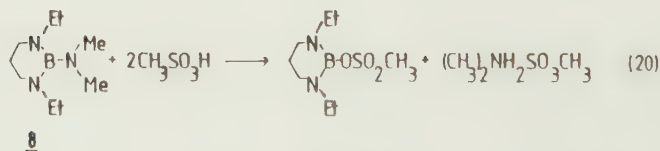
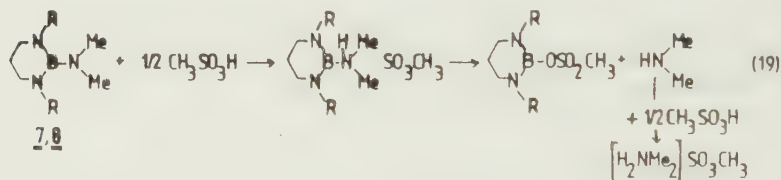
1.1.3.2 Umsetzungen mit Methansulfonsäure

Analog der Verbindung 4a erwartet man auch bei der Reaktion von Methansulfonsäure mit Diazaboracyclohexanen nach Gleichung (18) ein Salz.



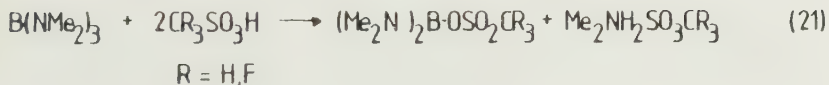
Aber schon im Reaktionsverlauf und ^{11}B -NMR-spektroskopisch zeigt sich im Vergleich zur Umsetzung mit 3 unterschiedliches Verhalten. Bei den Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 fällt ein Niederschlag aus. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrats treten 2 Signale, eins für die Ausgangsverbindung und eines für die substituierte Verbindung, im Verhältnis 1:1 auf. Das acide Proton greift somit am exocyclischen Stickstoff-Atom an. Unter Substitution wird Amin frei, welches von freier Säure zum Ammoniumsalz abgefangen wird.

Um diesen Reaktionsverlauf zu erhärten, wurde die Umsetzung im Molverhältnis 1:2 durchgeführt und erwartungsgemäß quantitativ die Umsetzung nach (20) festgestellt.



Auch im Falle von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ beobachtet man diese BN-Spaltung mit Methansulfonsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure. Die 1:1-Umsetzung führt zu einem Reaktionsgemisch aus Ausgangsverbindung und substituierter Verbindung, bei einer 1:2-Umsetzung entsteht Bis(dimethylamino)bortriflat bzw. -methansulfonat

neben dem Ammoniumsalz nach Gleichung (21).

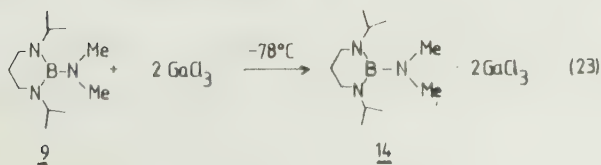
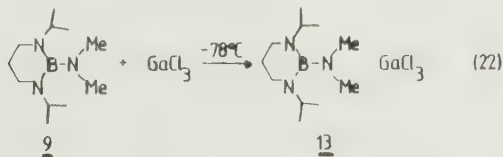


1.1.3.3 Umsetzungen von 2-Dimethylamino-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaboracyclohexan mit Lewissäuren

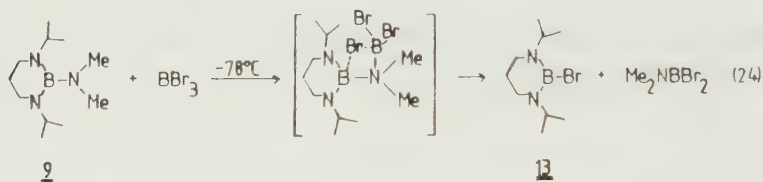
2-Dimethylamino-1,3-dimethyldiazaborolidin 3 reagiert mit Lewis-säuren zu instabilen 1:1- sowie zu stabilen 1:2-Addukten, in denen die Lewissäure an den Ring-N-Atomen koordinieren¹²⁾.

Lewissäure und Protonen greifen also am gleichen basischen Zentrum an. Hieraus war zu folgern, daß analoges Verhalten auch bei Diazaboracyclohexan 9 zu erwarten ist.

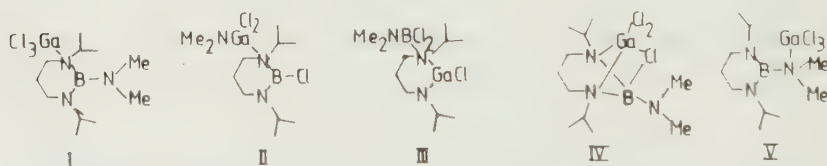
Reaktionen von 9 mit GaCl_3 im Molverhältnis 1:1 und 1:2 liefern nach Gleichungen (22) und (23) 1:1- bzw. 1:2-Addukte. Dabei ist im Gegensatz zur Umsetzung mit 3 das 1:1-Addukt, 13, die stabilere Verbindung.



Mit einem Moläquivalent BBr_3 findet nach (24) Substitution statt.



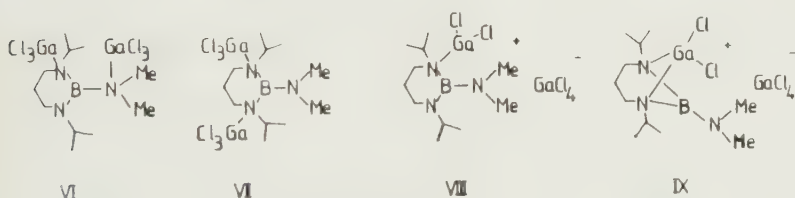
Die NMR-Spektroskopie erlaubt für 13 einen eindeutigen Konstitutionsbeleg. Bei der Diskussion muß man mindestens die Isomeren I - V als mögliche Produkte in Betracht ziehen.



Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Tab. 1.2) schließt sofort III und IV aus, da das Signal keinem tetrakoordinierten Bor entspricht. Aus den ^1H -NMR-Daten geht hervor, daß eine symmetrische Verbindung vorliegt. Dies steht in Übereinstimmung mit V. Ein fluktuierendes System liegt in Lösung nicht vor, da keine Signalverbreiterung beobachtet wird. Bei freier Rotation um die BN-Bindung in V werden die Isopropyl-Gruppen, die Dimethylamino-Protonen und die Protonen im Sechsring magnetisch äquivalent, daraus resultieren nur 5 Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum. Auch die Reaktion mit BBr_3 untermauert den Angriff der Lewis-Säure am exocyclischen Stickstoff, da Substitution unter Ringerhaltung stattfindet. Banden bei 380 und 365 cm^{-1} als Schulter im IR-Spektrum von 13 sind $\nu_{\text{as}} \text{GaCl}_3$ und $\nu_{\text{s}} \text{GaCl}_3$ zuzuordnen. Auf die Symmetrie C_s .

die sich aus einem exocyclischen Angriff für Struktur V ergibt, weist die nicht aufgespaltete Bande für $\nu_{as} \text{ GaCl}_3$ hin. Diese Banden entsprechen denen in $\text{Me}_3\text{N-GaCl}_3$ ($392, 360 \text{ cm}^{-1}$) beobachteten¹⁶⁾ und schließen pentakoordiniertes (GaCl_3 : 365 cm^{-1})¹⁷⁾ oder hexakoordiniertes (GaCl_3 : $306 - 342 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸⁾ Gallium aus.

Für das 1:2-Addukt sind folgende Strukturen wahrscheinlich.



Isomere, die vierfach koordiniertes Bor enthalten, werden nicht diskutiert, da in diesem Bereich des ^{11}B -NMR-Spektrums kein Signal auftritt. Das einfache ^1H -NMR-Spektrum belegt hohe Symmetrie, da äquivalente Isopropylgruppen und Ringprotonen vorliegen. Dies trifft nur für VII und IX zu.

VII entspricht einem molekularen 1:2-Addukt, wie 3 es liefert¹²⁾, IX einem Salz, wie es Tris(dimethylamino)boran liefert¹⁵⁾.

Für ein Salz, in welchem das cyclische Aminoboran zweizählig wirkt, spricht die Schwerlöslichkeit der Verbindung. Hierin erhält das Bor elektronische Absättigung durch eine starke BN- π -Bindung; aus elektrostatischen Kräften resultiert ein Energiegewinn. Das Einbinden der N-Atome in ein starres Ringgerüst, verantwortlich für ein molekulares 1:2-Addukt von 3 nach Struktur VII, weist gegen die Zweizähligkeit. Jedoch kann durch Ringerweiterung diese Starrheit aufgehoben werden. Für die Entschei-

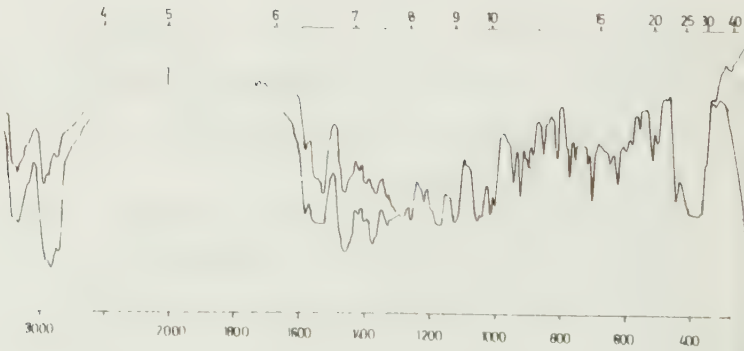
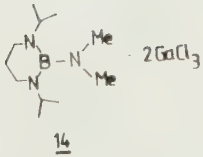
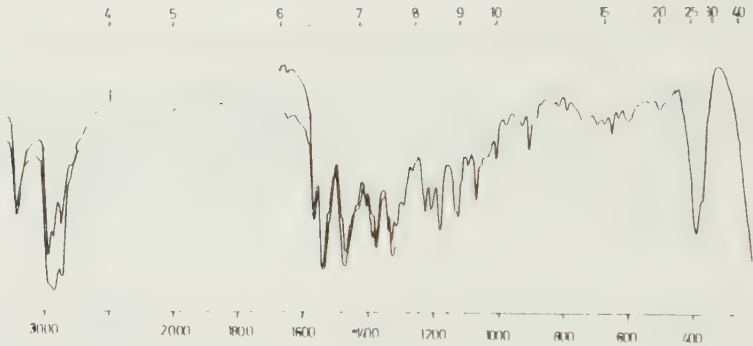
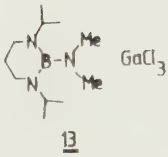


Abb. 1.1: IR-Spektren der Addukte 13 und 14 (in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension)

dung, welcher Strukturtyp vorliegt, wird das IR-Spektrum herangezogen. Die breite Bande bei $360 - 400 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der für das GaCl_4 -Anion in den Verbindungen $[\text{Me}_2\text{NB}(\text{NMe}_2)_2\text{GaCl}_2]\text{GaCl}_4$ ^{15,19)} (370 cm^{-1}), $[\text{cis-GaCl}_2(\text{bipy})_2]\text{GaCl}_4$ (374 cm^{-1})²⁰⁾ und $\text{NEt}_4\text{GaCl}_4$ (372 cm^{-1})²¹⁾ überein. Demzufolge liegt 14 in festem Zustand als Salz vor. In Lösung kann eine fluktuierende Struktur jedoch nicht ausgeschlossen werden.

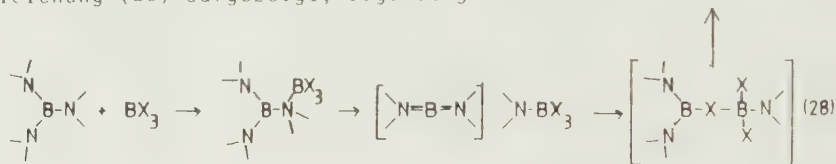
1.1.4 Diskussion

1,3,2-Diazaborolidine und -borinane reagieren mit Lewisäuren wie BX_3 , AlX_3 und GaX_3 zu recht stabilen Addukten^{12,14)}, während 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaborolidin¹²⁾ ebenso wie $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ¹⁵⁾ mit Lewisäuren zu instabilen 1:1- und stabilen 1:2-Addukten führen. Im Gegensatz dazu liefert 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaborinan stabile 1:1- und 1:2-Addukte, wobei dem 1:1-Addukt eine molekulare Struktur mit Koordination am exocyclischen N-Atom zugeschrieben wird und das 1:2-Addukt ein Tetrachlorogallat in Analogie zu $[\text{Me}_2\text{NB}(\text{NMe}_2)_2\text{GaCl}_2]\text{GaCl}_4$ ist.

Borhalogenide leiten hingegen am dreifach koordinierten Bor elektrophile Substitutionsreaktionen ein, die üblicherweise über viergliedrige Zwischenstufen beschrieben werden (27).

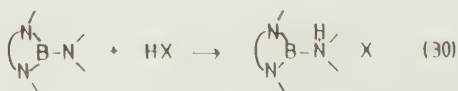
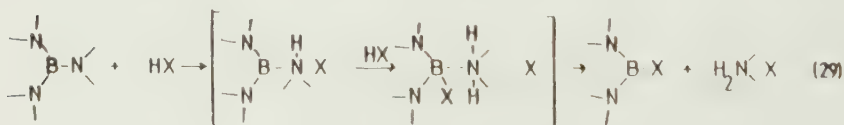


Da diese Reaktionen in schwach polarem Medium schneller ablaufen als in unpolaren, könnten polare Zwischenstufen, wie in Gleichung (28) aufgezeigt, begünstigt sein.



Die Existenz resonanzstabilisierter allenanaloger Bis(amino)-bor(1+)-Kationen konnte auch mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden⁶⁾. Für cyclische Aminoborane sind diese allenanalogen Zwischenstufen jedoch infolge des starren Ringgerüsts unwahrscheinlich.

Setzt man statt Lewisäuren Protonensäuren ein, so zeigen nicht-cyclische und cyclische Aminoborane unterschiedliches Reaktionsverhalten. Während $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit Säuren wie Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure der BN-Spaltung nach Gleichung (29) unterliegen, liefern cyclische Aminoborane Salze nach Gleichung (30)



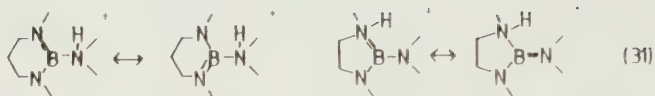
Die Addition eines Protons an Diazaborolidinen erfolgt bevorzugt am Ringstickstoff. Sowohl mit Triflat, als auch mit Methansulfonat als Gegenion fluktuieren die Systeme in Lösung; mit Iodid als Anion unterbleibt dieser Austausch. Verantwortlich für den endocyclischen Angriff ist das Herabsetzen der Ringspannung. Sechsgliedrige Ringsysteme erfahren bevorzugt exocyclische Protonierung. Mit Triflat als schwachem Nucleophil lassen sich diese Salze stabilisieren. Setzt man hingegen Methansulfonsäure ein, so tritt Substitution unter Erhaltung des cyclischen Systems ein. Dies erhärtet zum Einen die Annahme, daß Protonierung am exocyclischen Stickstoff stattfindet; beim Fünfringsystem unterbleibt diese Substitution, ein Beweis für die Protonierung am Ringstickstoff dieser Verbindungen. Zum anderen belegt dies das Auftreten einer polaren Zwischenstufe bei der Substitution. In Gegenwart von Iod als Anion wird die Salzbildung zusätzlich durch die schwache BI-Bindung begünstigt.

Für die Stabilität solcher Salze verantwortlich sind also:

- a) eine ausreichende elektronische Stabilisierung durch π -Rückbindung,
- b) sterische Effekte, um den Angriff eines Gegenions auf das Bor-Atom zu vereiteln,
- c) die Anwesenheit eines schwach nucleophilen Anions und
- d) die Stärke der neuen B-Ligand-Bindung.

Charakteristisch für diese Salze ist die im Vergleich mit den Edukten kaum veränderte ^{11}B -chemische Verschiebung, da das Bor weiterhin dreifach koordiniert bleibt und elektronisch gut abgesättigt ist, wie folgende Formeln zeigen. Lediglich die Li-

nienbreite nimmt etwas zu.

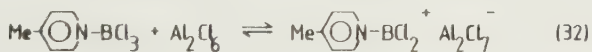


Diese Ergebnisse erhärten die Annahme, daß dreifach koordinierte Bor(1+)-Ionen als Zwischenstufe bei vielen Protolysereaktionen von Borverbindungen durchlaufen werden.

1.2 Erzeugung von Pyridin-dihalogenbor(1+)-Kationen, ausgehend von Addukten

1.2.1 Einleitung

Ryschkewitsch¹⁰⁾ erhielt als erster Hinweise auf die Existenz von Pyridin-dichlorbor(1+)-Kationen bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Pyridin-Bortrichlorid in CH_2Cl_2 -Lösung. Nach NMR-Daten stellt sich dabei das Gleichgewicht (32) ein.



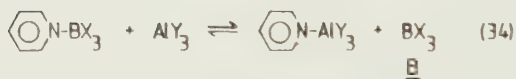
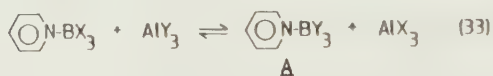
16

Sowohl im ^1H - als auch ^{11}B -NMR-Spektrum verschieben sich die Resonanzen beträchtlich zu tiefem Feld ($\delta^{11}\text{B}$: $47 \text{ ppm} \pm 4$).

Weitere Hinweise auf das Gleichgewicht (32) und damit die Bildung von Ionen liefern Leitfähigkeitsmessungen. Solche ionischen Zwischenstufen, auch wenn sie als Salze nicht isoliert werden können, spielen sicher eine wichtige Rolle bei der Substitution an tetrakoordiniertem Bor, z.B. dem Halogen-austausch.

1.2.2 Reaktion von Pyridin-Bortrihalogenid mit Aluminiumhalogenid

Bei der Umsetzung von Addukten $\text{py} \cdot \text{BHal}_3$ mit AlHal_3 in stöchiometrischen Mengen in CH_2Cl_2 sind sowohl Substituentenaustausch (33), als auch eine Konkurrenz zweier Lewisäuren um die Base Pyridin (34) denkbar.



Für den in Gleichung (33) beschriebenen Halogenaustausch ist eine ionische Zwischenstufe anzunehmen.



Ob Reaktion (33) oder (34) eintritt, läßt sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch ermitteln. Für die substituierten Verbindungen in Gleichung (33) erwartet man ein Signal im Bereich des vierfach koordinierten Bors. Die in Gleichung (34) beschriebene Konkurrenzreaktion wäre anhand der freien Bortrihalogenidresonanzlagen erkennbar.

Im Gleichgewicht eintretende schnelle Austauschprozesse zeigen NMR-spektroskopisch oft nur ein gemittelttes Signal, das breit und je nach Lage des Gleichgewichts zu Edukt oder Produkt verschoben ist.

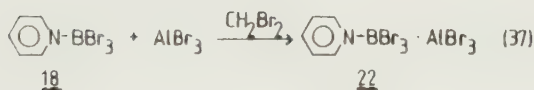
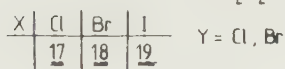
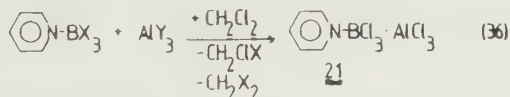
Setzt man die $\text{py} \cdot \text{BX}_3$ -Addukte 17 - 19 in CH_2Cl_2 im Molverhältnis 1:1 mit AlCl_3 bzw. AlBr_3 um, so weisen die ^{11}B -NMR-Spektren aller Reaktionslösungen immer ein Signal zwischen 25 und 27 ppm, je nach Konzentration, auf. Demnach läßt sich sowohl das substituierte Addukt A, als auch freies BX_3 B ausschließen. Ein bei einer Konkurrenz nach (34) eintretender schneller Austausch sollte, je nach Substituent, zu unterschiedlichen Signallagen führen. Bei der Messung temperaturabhängiger Spektren änderte sich nur die Halbhöhenbreite; die Aufspaltung des Signals oder eine Verschiebung wurde jedoch nicht beobachtet. Gegen ein Gleichgewicht (34) sprechen vor allem die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten. Die Signallagen der Pyridinprotonen verschieben sich im Vergleich zu den freien Addukten zu tieferem Feld (Tab. 1.3).

Bei Zugabe von Pyridin zu den Reaktionslösungen beobachtet man, unabhängig von den eingesetzten Halogeniden, die Bildung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ 17 und $\text{py} \cdot \text{AlCl}_3$ 20; dies läßt auf ein sehr reaktives Zwischenprodukt schließen, das mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 zu einer allseits chlorierten Verbindung reagiert. Hinweise dazu finden sich in den ^1H -NMR-Spektren, die neben CH_2Cl_2 noch die gemischten Methylenhalogenide, je nach eingesetzten Addukten aufweisen.

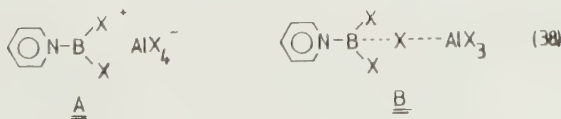
Tab. 1.3: NMR-spektroskopische Daten der Umsetzungen von $\text{py} \cdot \text{BX}_3$ mit EY_3 (in CH_2Cl_2)

	$\delta^{11}\text{B}(\text{RT})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{TT})$	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^1\text{H}$ (in ppm)
$\text{py} \cdot \text{BCl}_3 + \text{AlCl}_3$	27.1	28.7	102 (500 Hz)	9.35(d), 8.17, 8.72
$\text{py} \cdot \text{BCl}_3 + \text{AlBr}_3$	24.5	23.7	101 (600 Hz)	9.31(d), 8.01, 8.52
$\text{py} \cdot \text{BCl}_3 + \text{GaCl}_3$	17.7			9.28(d), 8.01, 8.52
$\text{py} \cdot \text{BBr}_3 + \text{AlCl}_3$	26.2	26.1	102 (500 Hz)	9.34(d), 8.13, 8.68
$\text{py} \cdot \text{BBr}_3 + \text{AlBr}_3$	27.4		100 (500 Hz)	9.34(d), 8.14, 8.69
$\text{py} \cdot \text{BBr}_3 + \text{GaCl}_3$	11.4			9.28(br.), 7.89, 8.36
$\text{py} \cdot \text{BI}_3 + \text{AlCl}_3$	27	28	105 (500 Hz)	9.34(d), 8.14, 8.68
$\text{py} \cdot \text{BI}_3 + \text{AlBr}_3$	25	25	105 (500 Hz)	9.32(d), 8.10, 8.62
$\text{py} \cdot \text{BI}_3 + \text{GaCl}_3$	8.6			9.23(br.), 7.89, 8.36

Die bei der Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ 18 mit AlBr_3 in CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 erhaltenen Produkte wurden als kristalline Verbindungen isoliert. Sie unterscheiden sich anhand ihrer spektroskopischen Daten. Man kommt demnach nach Gleichunge (36) und (37) zu den Verbindungen 21 und 22.



Anhand der spektroskopischen Daten (Tab. 1.4, Abb. 1.2) läßt sich die Konstitution von 21 und 22 festlegen. Infrage kommt die Struktur A oder Halogenbrücken-Struktur B.



Gegen ein Ionenpaar sprechen sowohl die ^{11}B - als auch die ^{27}Al -NMR-Daten. 21 weist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 27 ppm auf, 22 bei 21 ppm. Dies entspricht δ -Werten von dreifach koordinierten Borverbindungen, die elektronisch gut abgesättigt sind. Das Bor-Atom in A besitzt aber ein erhebliches

Tab. 1.4: NMR-spektroskopische Daten von 21, 22 und 24 im Vergleich mit den Addukten

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta_{\text{H}}: 2, 5$	Δ	4	Δ	3, 5
py		8.60		7.65		7.25
py·AlCl ₃		8.90		8.39		7.92
py·BCl ₃	8.1	9.23		6.36		7.89
			0.11		0.33	0.25
pyBCl ₃ AlCl ₃	25-27	9.34		8.69		8.14
			0.10		0.32	0.23
pyBCl ₃ Al ₂ Cl ₆	43	9.44		9.01		8.32
pyBCl ₃ GaCl ₃	17	9.28		8.51		8.01
py·SBr ₃	-8.1	9.56		8.36		7.89
			-0.02		0.45	0.37
pySBr ₃ AlBr ₃	21.5	9.54		8.81		8.26

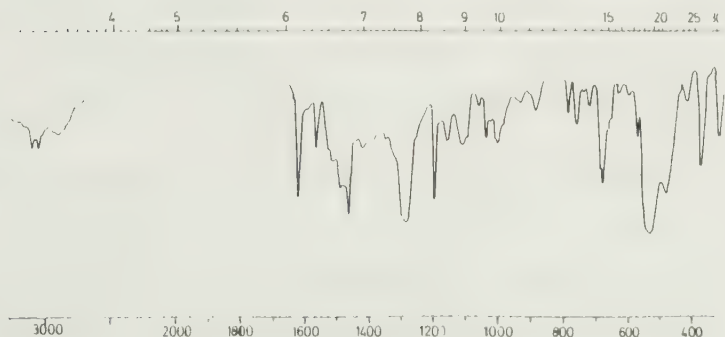
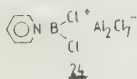
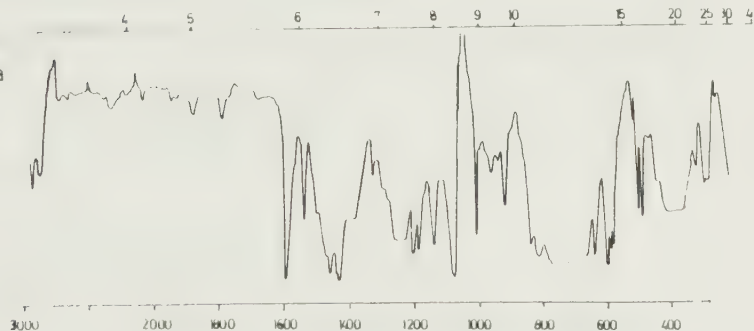
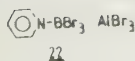
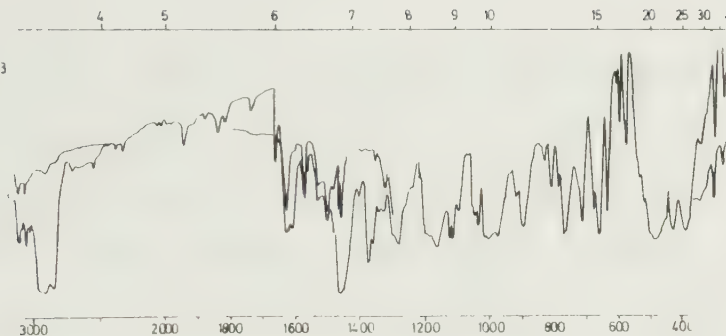
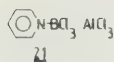
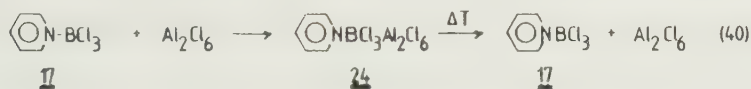
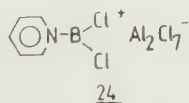


Abb. 1.2: IR-Spektren der Verbindungen 21, 22 und 24 (in Nujol- bzw. Hostafionsuspension)

Setzt man $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ 17 mit zwei Mol AlCl_3 um, so erhält man eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ 17 und Al_2Cl_6 zersetzt.



Das ^{11}B -NMR-Signal dieser Verbindung 24 bei $\delta^{11}\text{B} = 43$ weist eindeutig auf dreifach koordiniertes Bor mit geringer elektronischer Absättigung hin, wie es für eine ionische Struktur erwartet wird.



Chlorverbrückung ist nicht mehr zu erwarten, da beide Al-Atome im Al_2Cl_7^- -Anion vierfach koordiniert vorliegen. Das Signal im ^{27}Al -Spektrum bei 103 ppm besitzt eine Halbhöhenbreite von 500 Hz, dies kann jedoch für Al_2Cl_7^- mit fluktuierenden Bindungen erwartet werden. Im IR-Spektrum zeigt sich eine Bande bei 320 cm^{-1} , die in der Literatur als für Al_2Cl_7^- typisch angegeben wird²³⁾.

1.2.3 ^1H -NMR-Spektren

Übereinstimmend weisen die Verbindungen 21, 22 und 24 im ^1H -NMR-Spektrum für die H-Atome in der 2- und 6-Position ein Dublett auf, im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen 17, 18 und 19, die breite Signale für diese H-Atome zeigen. Auch bei $\text{Mepy} \cdot \text{BHal}_3^-$

Addukten²⁴⁾ liegen breite Signale für die 2,6-Protonen vor, die durch Kopplung mit dem Bor-Atom herrühren.

Vierfach koordiniertes Bor besitzt eine symmetrische Ladungsverteilung und somit eine langsamere Relaxation; dies führt neben scharfen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum auch dazu, daß die Kopplung $J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ nicht mehr ausgemittelt wird und somit zu einem breiten Signal der 2,6-Protonen führt. In den Verbindungen 21, 22 und 24 ist die Ladungsverteilung am Bor unsymmetrisch und darum auch die Relaxation schneller. Dadurch erhält man ein ausgemittelttes $J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ und somit ein scharfes Dublett für die Protonen in der 2,6-Position.

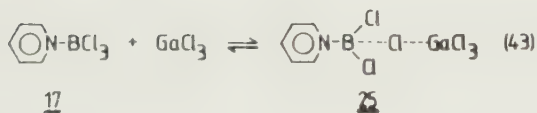
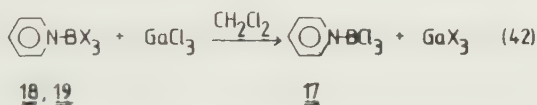
In den Addukten 17 - 19 unterscheiden sich nur die Resonanzlagen der Protonen in der 2,6-Position, in 21, 22 und 24 verschieben sich die Signale aller Protonen zu tiefem Feld. Am stärksten beeinflußt wird das H-Atom in para-Stellung, wie der $\Delta^1\text{H}$ -Wert zeigt. Folgender mesomerer Grenzformel ist erhebliches Gewicht beizumessen.



1.2.4 Reaktionen von Addukten $\text{py} \cdot \text{BX}_3$, 17 - 19, mit GaCl_3

$\text{Py} \cdot \text{BI}_3$, 19, und $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$, 18, reagieren mit GaCl_3 unter Halogen-
austausch zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$, 17, nach Gleichung (42).

Aber die spektroskopischen Daten für die Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$,
17, mit GaCl_3 legen eine halogenverbrückte Struktur für 25 nahe.



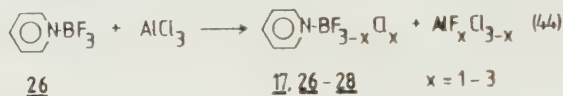
Ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 17.7$ ppm zeigt, daß die B-Cl-Bindung
in 25 nicht so geschwächt wird wie in 21. Auch hier verändert
sich das breite Signal der 2,6-H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum zu
einem Dublett, so daß die Formulierung einer Cl-Brücke analog
21 gerechtfertigt erscheint.

1.2.5 Reaktionen von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$, 26, mit Lewissäuren

Reaktionen stöchiometrischer Mengen von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$, 26, mit Lewis-
säuren wie AlCl_3 , AlBr_3 und GaCl_3 verlaufen nach ^{11}B -NMR-spektros-
kopischen Daten unterschiedlich.

Versetzt man 26 mit einer Suspension von AlCl_3 in CH_2Cl_2 , so

löst sich das in CH_2Cl_2 schwer lösliche AlCl_3 auf. Danach bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der auf die Bildung von AlF_3 hinweist. ^{11}B -NMR-spektroskopisch findet man alle gemischt substituierten Addukte.

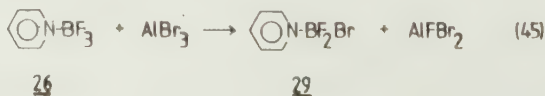


Die Charakterisierung der gemischt substituierten Addukte erfolgte anhand von Vergleichsdaten der $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_{3-x}\text{Cl}_x$ -Addukte²⁵⁾.

Tab. 1.5: Vergleich der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten von
gemischt substituierten Addukten

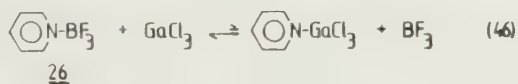
	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^{11}\text{B}$ (ppm) ²⁵⁾
py·BF ₃ <u>26</u>	0.9	Me ₃ N·BF ₃	2.4
py·BF ₂ Cl <u>27</u>	4.2	Me ₃ N·BF ₂ Cl	4.5
py·BFC1 ₂ <u>28</u>	5.9	Me ₃ N·BFC1 ₂	6.5
py·BCl ₃ <u>17</u>	8.4	Me ₃ N·BCl ₃	9.7

Die Umsetzung von 26 mit AlBr_3 führt im Gegensatz dazu nur zu einem einzigen $\text{py} \cdot \text{BX}_3$ -Addukt ($\delta^{11}\text{B} = 4.8 \text{ ppm}$). Ein gallertartiger Niederschlag spricht für eine AlF-haltige Verbindung, die Signallage im ^{11}B -NMR-Spektrum für das Vorliegen von Pyridin-Bromdifluorboran 29.



Die Reaktion zu nur einem Addukt 29 in Gegenwart von AlBr_3 im Gegensatz zum Gemisch bei der Umsetzung mit AlCl_3 , erklärt sich durch die Stärke der BHal-Bindung, die in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br}$ abnimmt.

Mit GaCl_3 findet kein Halogenaustausch statt. ^{11}B -NMR-spektroskopisch läßt sich lediglich die Bildung geringer Mengen von freiem BF_3 nachweisen, Hinweis auf die Base-Verdrängungsreaktion (46).

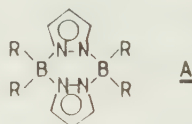


Das unterschiedliche Verhalten von 26 gegenüber AlX_3 und GaCl_3 liegt wohl an der Bildung der thermodynamisch besonders begünstigten Al-fluoride.

1.3 Ionische Zwischenstufen bei der elektrophilen Substitution an Pyrazabolen

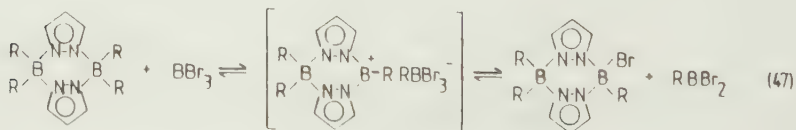
1.3.1 Einleitung

Pyrazabole (dimere 1-Pyrazolyl-Borane) A sind eine chemisch erstaunlich stabile Klasse von Heterocyclen mit vierfach koordiniertem Bor^{26,27,28}).



Die elektrophile Substitution mit Halogenen am Grundkörper ($R = H$) führt zu allen vier halogenierten Pyrazabolen $pz_2B_2H_4-nHal_n$ ^{28,29}. Das gleiche Ergebnis liefert auch die Substitution mit BBr_3 ^{11,29}. Untersuchung mit isotoopenmarkiertem $^{10}BBr_3$ schließen eine Ringöffnung bei der Substitution mit BBr_3 aus¹¹).

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Pyrazabolen verläuft die Umsetzung zwischen Tetraethylpyrazabol und BBr_3 in CH_2Cl_2 relativ langsam; eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs deutet auf eine kationische Zwischenstufe nach Gleichung (47)¹¹).

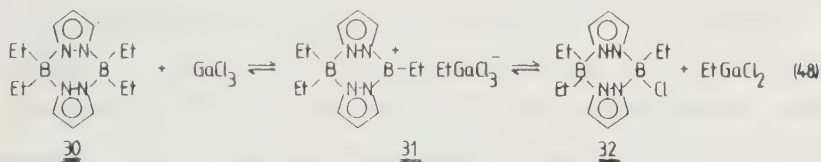


Ziel dieser Untersuchung war es, das Auftreten einer solchen Zwischenstufe zu sichern.

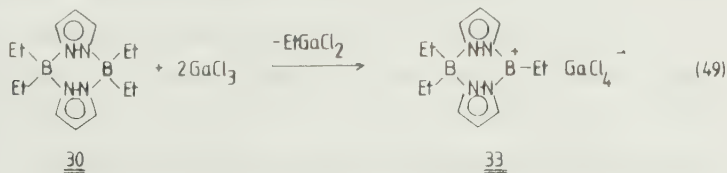
1.3.2 Umsetzungen von Pyrazabolen mit Lewisäuren

Während AlBr_3 und BBr_3 mit $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{BEt}_2$, 30, bei -78°C in Hexan nicht reagieren (BBr_3 auch bei Raumtemperatur nicht), bilden sich bei Verwendung von GaCl_3 als Elektrophil je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie unterschiedliche Produkte.

Setzt man 30 mit GaCl_3 im Molverhältnis 1:1 bei -78°C um und isoliert den anfallenden Niederschlag sofort in der Kälte, so entspricht dies NMR-spektroskopisch einer Reaktion nach (48).

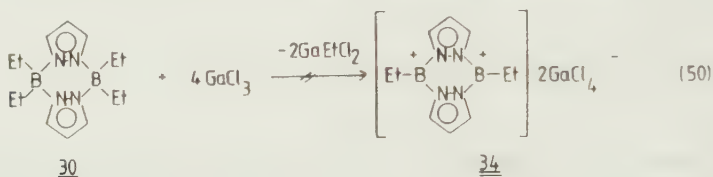


Die Reaktion von 30 mit zwei moläquivalenten GaCl_3 bei -78°C führt zu Verbindung 33.



Die Isolierung von 33 gelingt nur, wenn diese hochreaktive Verbindung sofort in der Kälte den Reaktionspartnern entzogen wird.

Die Umsetzung im Molverhältnis 1:4 könnte aufgrund der bisher diskutierten Ergebnisse zu einem Dikation 34 führen.



Erhalten wurde aber eine Verbindung (35), deren genaue Charakterisierung infolge seiner Instabilität nicht vorgenommen werden konnte.

Da auch bei der elektrophilen Substitution anderer Pyrazabole ionische Zwischenstufen eine Rolle spielen sollten, wurden weitere Pyrazabole mit Lewisäuren umgesetzt.

Die Umsetzung von $\text{PhClBpz}_2\text{BPhCl}$, $\text{H}_2\text{Bpz}_2\text{BH}_2$ und $\text{Cl}_2\text{Bpz}_2\text{BCl}_2$ mit GaCl_3 und AlHal_3 führte in allen Fällen zu einem Produktgemisch, deren Trennung und Charakterisierung nicht angestrebt wurde.

Ebenfalls zu einem Gemisch kommt man, wenn man bei der Umsetzung von 30 mit GaCl_3 die Zwischenstufe nicht sofort isoliert. Die Signallagen für die darin enthaltenen Borverbindungen lagen immer im für vierfach koordiniertes Bor typischen Bereich, so daß das Vorliegen einer ionischen Zwischenstufe auszuschließen war.

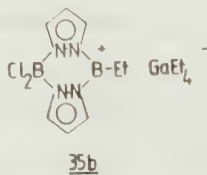
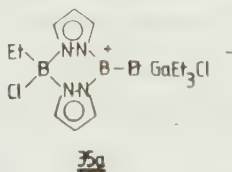
1.3.3 Charakterisierung der Verbindungen 31 und 33

Die Struktur der Zwischenstufe 33 kann anhand NMR-spektroskopischer Daten (Tab. 1.6) eindeutig festgelegt werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält zwei Signale für drei- und vierfach koor-

diniertes Bor bei 35.3 und 3.6 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man die für unsymmetrisch substituierte Pyrazabole charakteristischen zwei Dubletts für die N-benachbarten H-Atome bei 8.56 und 8.26 ppm sowie zwei überlagerte Dubletts bei 7.09 ppm (Abb. 1.3). Die beachtliche Tieffeldverschiebung im Vergleich mit 30 resultiert aus dem Elektronenmangel am dreifach koordinierten Bor, der durch π -Rückbindung mit dem Aromaten ausgeglichen wird. Dieses "Elektronendefizit" führt auch zu einer Tieffeldverschiebung des Signals der entsprechenden CH_2 -Gruppe zu 2.15 ppm ($\Delta^1\text{H} = 1.3$ ppm). Aus dem Integral ergibt sich ein Verhältnis von 5:2 für Alkyl- zu Ringprotonen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 3 Signale für die Ring-C-Atome und nur zwei für die Methylkohlenstoffe. Demnach kommt nur GaCl_4^- als Gegenion in Frage. Dem entspricht das IR-Spektrum von 33 (Abb. 1.3) mit einer Bande bei 370 cm^{-1} für die $\nu_{\text{as}}\text{GaCl}_4^-$ -Schwingung ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{GaCl}_4^-$: 372 cm^{-1} ²¹⁾). Der Versuch, die borgebundenen C-Atome durch ein borentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum zu finden, scheiterte an der Instabilität der Verbindung, deren Zersetzung auch ^{11}B -NMR-spektroskopisch belegt ist und zu einer Ringspaltung führt, wie ein Signal für EtBCl_2 zeigt. Das bei einer 1:1-Umsetzung anfallende 31 wurde nur im Gemisch mit 32 erhalten. Die Charakterisierung erfolgt unter anderem aus einem Vergleich mit 33. Das ^{11}B -NMR-Spektrum belegt mit 2 Signalen bei 37 und 3.1 ppm das Vorliegen von dreifach koordiniertem Bor. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht hervor, daß zwei unsymmetrisch substituierte Pyrazabole vorliegen müssen. Dabei stimmen die Signallagen der Ring-H-Atome von 31 mit den für

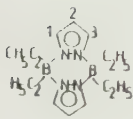
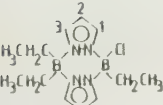
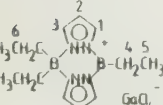
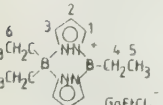
33 ermittelten überein, so daß der kationische Teil beider Verbindungen identisch sein muß. Die Anionen-Konstitution folgt aus den Intensitäten der Alkyl- und Aryl-Protonen. Das denkbare Gemisch aus 32 und 33 sollte zu einem Intensitätsverhältnis von 5:2 führen, das aus 32 und 31 zu 35:12. Das ermittelte Verhältnis entspricht letzterem, so daß EtGaCl_3^- als Anion vorliegen muß.

Verbindung 35 konnte wegen seiner Instabilität nur ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Zwei Signale bei 37 und 5.2 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:1 belegen eindeutig das Vorliegen von drei- und vierfach koordiniertem Bor. Auch im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich die drei charakteristischen Signale für die Pyrazolyl-H-Atome, diesmal jedoch breit. Anhand der chemischen Verschiebung scheidet eine zu 33 analoge Verbindung aus. Dem Integral ist aber zu entnehmen, daß 35 fünf Ethylgruppen enthält. Das Quartett bei 2.11 ppm belegt eine Methylgruppe am dreifach koordinierten Bor. Demnach kommen für 35 die Strukturen 35a und 35b in Frage.

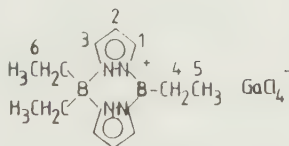


Die breiten Signale schließen ein fluktuierendes System nicht aus; da keine temperaturabhängigen NMR-Spektren aufgenommen wurden, ist die Folgerung experimentell nicht abgesichert.

Tab. 1.6: ^1H -NMR-Daten

	1	3	2	4	CH_2CH_3
	7.59 (d, $J=2.2$)		6.4 (t, $J = 2.2$)	0.8 - 0.5 (m)	
	8.14 (d, $J = 2.68$)	7.83 (d, $J = 1.95$)	6.8 (2d überl.)	1.4 - 0.4 (m)	
	8.56 (d, $J = 3.17$)	8.26 (d, $J = 2.20$)	7.09 (2d überl.)	2.15 (q, $J = 8.06$)	1.4 - 0.4 (m)
	8.58 (d, $J = 2.93$)	8.27 (d, $J = 1.71$)	7.07 (2d überl.)	2.6 (br)	1.4 - 0.4 (m)

NMR-Daten von 33:



$\delta^{11}\text{B}$: 35.3 3.6 | 1:1 |

1 3 2 5 6

$\delta^{13}\text{C}$: 144.8 141.6 113.3 9.5 8.4

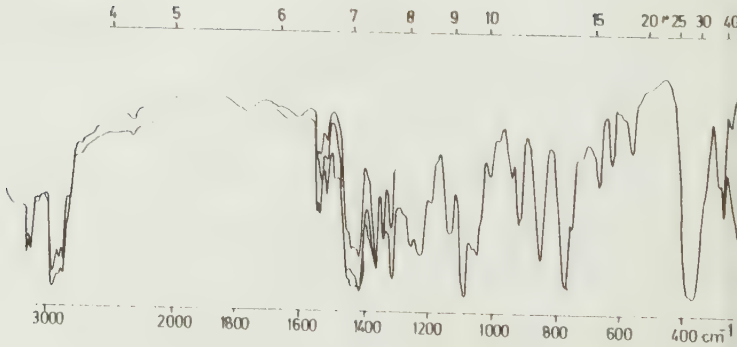
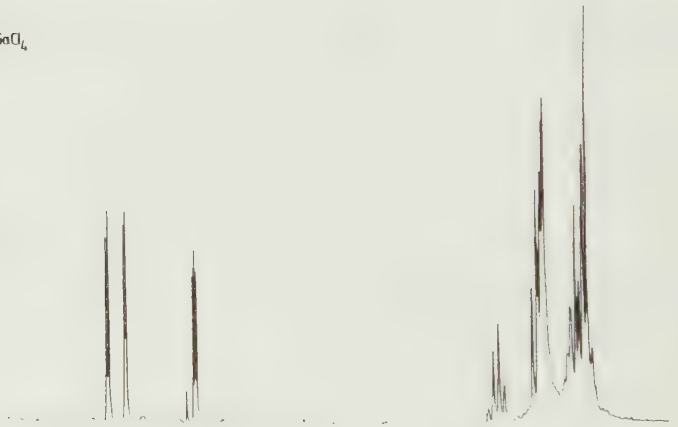
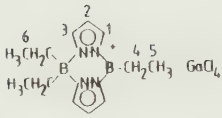
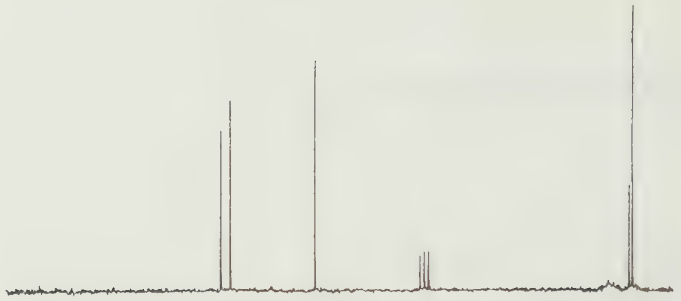
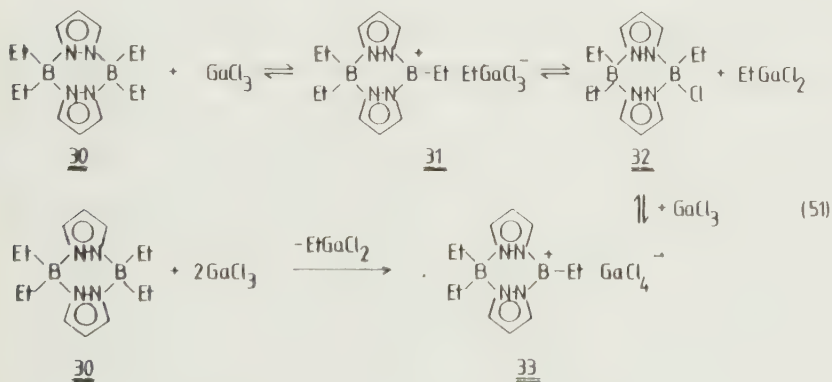


Abb. 1.3: ^{13}C -, ^1H -NMR-Spektrum und IR-Spektrum (Nujol/Hostafilon)

1.3.4 Diskussion

Die beschriebenen Ergebnisse belegen, daß bei einer elektrophilen Substitution an Pyrazabolen eine kationische Zwischenstufe eine bedeutende Rolle spielt. Aber nur bei Tetraethylpyrazabol 30 mit GaCl_3 ist es gelungen, die einzelnen Reaktionsschritte aufzuklären.

Der erste Reaktionsschritt verläuft sehr schnell; denn bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 wird neben der Zwischenstufe 31 schon monohalogeniertes Pyrazabol 32 nachweisbar. An diesem erfolgt dann der Angriff eines weiteren Moläquivalents GaCl_3 zur stabileren Verbindung 33.



Da sich die Gleichgewichte schnell einstellen, müssen die instabilen Zwischenstufen den Reaktionspartnern in der Kälte sehr schnell entzogen werden. Dies gelingt im unpolaren Lösungsmittel, aus der die polare Zwischenstufe ausfällt und abgetrennt werden kann.

Bei den Umsetzungen mit anderen Pyrazabolen gelang die Darstellung solcher Zwischenstufen nicht. Dies kann auf erhöhte Reaktivität dieser Verbindungen zurückgeführt werden. Die Bildung von Produktgemischen legt nahe, daß Ringöffnung und Bildung der gemischten elementhomologen Pyrazabole nicht auszuschließen ist. Hinweise auf Ringöffnung geben die Zersetzungsprodukte von 33, die auch EtBCl_2 enthalten.

2 Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen an Borheterocyclen und Bor-Stickstoff-Systemen

2.1 Vorbemerkung

Die Röntgenstrukturanalyse gibt Auskunft über die Strukturparameter eines Moleküls im festen Zustand und ist aus diesem Grunde allen chemischen und spektroskopischen Methoden überlegen. Atomabstände und Bindungswinkel im Molekül sowie intermolekulare Wechselwirkungen können exakt bestimmt werden.

Manchmal zeigt erst die Röntgenstrukturanalyse die wahre Konstitution einer Verbindung im festen Zustand. Die Ermittlung genauer Strukturdaten ist von großer Bedeutung, um Beziehungen zwischen Struktur und elektronischen und damit auch chemischen Eigenschaften aufzuzeigen.

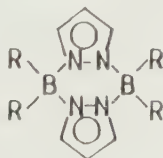
Durch den Einsatz automatisierter röntgenographischer Meßmethoden und ausgefeilter und schneller Computer-Programme wurde der Aufwand für die Lösung einer Röntgenstrukturanalyse im Laufe der letzten Jahre erheblich gesenkt; über "Direkte Methoden" lassen sich auch Strukturen solcher Verbindungen schnell bestimmen, die nur aus Atomen der 2. Gruppe des Periodensystems bestehen. Hierunter fällt ein großer Teil der organischen Verbindungen aber auch von Borverbindungen. Dies führte dazu, daß die Röntgenstrukturanalyse heute fast schon zur "Routinemethode" in der Molekülchemie geworden ist, und ihre Ergebnisse oft Grundlage jeder Struktur-Diskussion geworden sind.

In dieser Arbeit werden vorwiegend die Strukturen von borhaltigen Heterocyclen beschrieben. Die der Strukturuntersuchung zugrundeliegende Problemstellung wird bei jeder Verbindung oder Verbindungsklasse einführend erläutert. Einzelheiten über die Durchführung der Kristallstrukturuntersuchung sowie Angaben über Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im experimentellen Teil.

2.2 Kristall- und Molekülstrukturen von Pyrazabolen

2.2.1 Einleitung

Pyrazabole²⁶⁾ zeichnen sich durch große Bildungstendenz und hohe thermische Stabilität aus. Sie enthalten einen zentralen B_2N_4 -Ring, der an zwei Pyrazol-Ringe anelliert ist.



Die Frage, welche Ringkonformation dieses System in Abhängigkeit von seinen Substituenten einnimmt, ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung; sie setzt die ersten systematischen Röntgenstrukturuntersuchungen, in Kooperation mit der präparativ arbeitenden Arbeitsgruppe von K. Niedenzu, Lexington, fort. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die bereits röntgenstrukturanalytisch bestimmten Pyrazabole gegeben. 4,8-Diphenyl-4,8-di(pyrazol-1-yl)-pyrazabol¹¹⁾ besitzt ebenso wie 1,3,5,7-Tetramethyl-4,8-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-pyrazabol³⁰⁾ ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum und damit die Symmetrie der Punktgruppe C_i mit einem B_2N_4 -Ring in der Sesselkonformation. In 2,6-Dibrom-4,4,8,8-tetraethyl-

pyrazabol³¹⁾, 4,4,8,8-Bis(ethylthio)pyrazabol¹¹⁾, 4,4,8,8-Tetrakis(methylthio)pyrazabol¹¹⁾, 4,8-Dibrom-2,6-dichlorpyrazabol¹¹⁾, dem Pyrazabol²⁹⁾ selbst und 4,4,8,8-Tetrakis(1-pyrazolyl)pyrazabol³²⁾ liegen die B_2N_4 -Ringe in einer Bootkonformation vor, während 4,4,8,8-Tetrachlorpyrazabol¹¹⁾ und 4,4,8,8-Tetrabrompyrazabol²⁹⁾ einen planaren B_2N_4 -Ring aufweisen.

Die Ergebnisse legen nahe, daß die Energieunterschiede zwischen der Sessel-, Boot- und planaren Ringkonformation gering sind, und daß die im festen Zustand vorliegenden Konformationen im wesentlichen durch Packungseffekte bestimmt werden.

Um eine Aussage über diese Effekte machen zu können und auch, um die bisherigen Ergebnisse abzurunden, wurden sechs weitere Vertreter untersucht. In der Reihe der halogenierten Verbindungen gelang es, Einkristalle von 4,4,8,8-Tetrafluorpyrazabol darzustellen und zu untersuchen. Damit ist es möglich, den Einfluß des Halogensubstituenten auf die Konformation zu untersuchen. 1,3,5,7-Tetramethylpyrazabol als ringsubstituierter Vertreter wurde im Vergleich zum Grundkörper herangezogen, um die Rolle der Ringsubstituenten darzulegen. 4,4-Dipyrazolylpyrazabol, als erster Vertreter eines unsymmetrisch disubstituierten Pyrazabols und 4,8-Diethyl-4,8-dipyrazolylpyrazabol, das in Form zweier Isomere vorliegt, sollte über die Anordnung der substituierten Pyrazolringe Aufschluß geben und aufzeigen, wie sich cis- und trans-Stellung auf die Konformation auswirkt. Die Daten eines Isomer des 4,8-Dichlor-4,8-diethylpyrazabols wurden in die Tabellen mit aufgenommen. Tab. 2.1 faßt alle Bindungsparameter der genannten sechs Pyrazabole zusammen.

2.2.2 Beschreibung der Ergebnisse

2.2.2.1 Kristall- und Molekülstruktur von 4,4,8,8-Tetrafluorpyrazabol, 2.1

2.1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu

$a = 7.636(1)$, $b = 19.729(5)$, $c = 7.213(3)$ Å, $\beta = 117.64(28)^\circ$,
 $V = 963(1)$ Å³, $d_r = 1.60$ g/cm³.

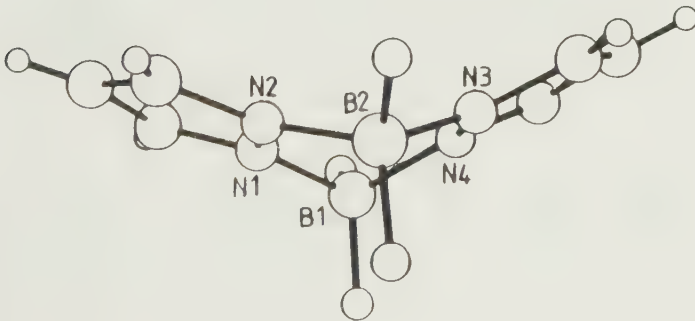
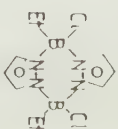
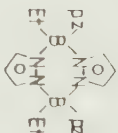
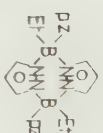
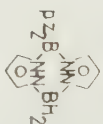
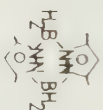


Abb. 2.1: Molekülstruktur von 2.1

Tab. 2.1: Bindungslängen in Å und -winkel in ° der Pyrazabole 2.1 - 2.6, Standardabweichungen in Klammern



Bindungsabstände

	<u>2.1</u>	<u>2.2d</u>	<u>2.3e, e)</u>	<u>2.4^b, e, f)</u>	<u>2.5^c, e, f)</u>	<u>2.6^c, f, g)</u>
B1-N1	1.558(5)	1.560(4)	1.549(2)	1.577(3)	1.550(5)	1.557(4)
B1-N4	1.565(4)	1.561(3)	1.558(2)			
B2-N2	1.554(4)	1.563(4)	1.563(2)	1.557(3)	1.574(5)	1.544(4)
B2-N3	1.561(4)	1.566(4)	1.564(2)			
N1-N2	1.355(3)	1.368(3)	1.368(1)	1.356(2)	1.365(4)	1.371(3)
N3-N4	1.356(3)	1.369(3)	1.358(1)			
N1-C1	1.338(4)	1.345(3)	1.346(2)	1.334(3)	1.341(5)	1.336(3)
N2-C3	1.345(4)	1.345(3)	1.335(2)	1.340(3)	1.346(5)	1.343(4)
N3-C4	1.335(3)	1.344(3)	1.336(2)			
N4-C6	1.341(4)	1.339(3)	1.342(2)			
C1-C2	1.377(5)	1.373(4)	1.370(2)	1.366(3)	1.373(6)	1.364(5)
C2-C3	1.366(4)	1.377(4)	1.369(2)	1.362(3)	1.366(6)	1.377(5)
C4-C5	1.360(5)	1.378(4)	1.372(2)			
C5-C6	1.354(4)	1.385(4)	1.364(2)			

Tab. 2.1: Fortsetzung

	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>	<u>2.6</u>
B1-R1	1.363(4)	1.086(25)	1.515(2)	1.597(3)	1.585(6)	1.587(5)
B1-R2	1.367(4)	1.190(24)	1.519(2)	1.548(3)	1.554(5)	1.594(4)
B2-R3	1.352(5)	1.091(27)	1.151(13)			
B2-R4	1.368(4)	1.061(26)	1.067(13)			

Bindungswinkel

N1-B1-N4	105.6(3)	105.1(2)	105.6(1)	106.5(1)	105.8(3)	106.7(2)
N2-B2-N3	105.3(2)	104.8(2)	103.6(1)			
N1-B1-R1	108.4(3)	110.6(14)	111.2(1)	110.7(2)	113.6(3)	111.3(3)
N4-B1-R1	109.4(2)	111.8(13)	109.2(1)	112.2(2)	110.6(3)	112.5(3)
N1-B1-R2	110.0(3)	108.3(12)	109.7(1)	107.6(1)	105.8(3)	108.3(2)
N4-B1-R2	110.8(3)	108.6(12)	110.5(1)	107.0(1)	108.1(3)	106.6(2)
N2-B2-R3	109.6(3)	107.9(14)	110.0(7)			
N3-B2-R3	109.0(2)	111.4(13)	108.8(8)			
N2-B2-R4	111.0(2)	108.9(14)	107.3(6)			
N3-B2-R4	109.5(3)	109.5(3)	110.8(7)			
R1-B1-R2	112.5(4)	112.1(18)	110.5(1)	112.5(1)	112.6(3)	111.2(2)
R3-B2-R4	112.3(2)	113.9(19)	115.7(10)			

Tab. 2.1 : Fortsetzung

	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>	<u>2.6</u>
B1-N1-N2	121.8(2)	119.1(2)	119.6(1)	126.0(2)	123.6(3)	124.0(2)
B1-N4-N3	121.6(2)	118.9(2)	121.0(1)			
B2-N2-N1	121.3(3)	118.9(2)	121.0(1)	125.0(1)	123.2(3)	124.0(2)
B2-N3-N4	121.2(2)	118.9(2)	119.7(1)			

- a) R1=R2=DZ R3=R4=H
 b) R1=Et R2=DZ
 c) R1=Et R2=C1
 d) C1-C11: 1.486(5); C3-C31: 1.488(4); C4-C41: 1.486(4); C6-C61: 1.485(4)
 e) Bindungsabstände und -winkel der terminalen Pyrazolylgruppen enthält Abb. 2.6 und 2.9
 f) Ethylgruppe: 2.4: 1.509(3) 2.5: 1.515(6) 2.6: 1.508(6)
 g) Die Struktur von 2.6 wurde von Prof. H. Nöth gelöst

Tab. 2.2: Interplanarwinkel ($^{\circ}$) der Pyrazabole 2.1 - 2.5

	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>
B1N1N4 zu N1N2N3N4					
B1N1N4 zu N1N2N3N4	29.2	37.1	32.5	13.6	156.5
B2N2N3 zu N1N2N3N4	148.2	37.5	144.3		
N1N2C1C2C3 zu N1-N4	21.5	156.1	24.8	0.4	11.1
N3N4C4C5C6 zu N1-N4	20.5	25.8	25.2		
R1B1R2 zu B1N1N4	90.1	89.7		90.7	91.9
R3B2R4 zu B2N2N3	89.7	93.1			
R1B1R2 zu N1-N4	89.8	89.7		90.6	86.3
R3B2R4 zu N1-N4	90.5	88.1			

Abb. 2.1 zeigt die Molekülstruktur, Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 2.1.

Im Gegensatz zu den beiden bekannten tetrahalogenierten Pyrazabolen $\text{Cl}_2\text{Bpz}_2\text{BCl}_2$ und $\text{Br}_2\text{Bpz}_2\text{BBr}_2$, die einen planaren Sechsring aufweisen^{11,29)}, ergab die Röntgenstrukturuntersuchung, daß der B_2N_4 -Ring von 2.1 Wannenform besitzt. Die vier zentralen Stickstoffatome liegen in einer Ebene, deren Normale mit der Normalen zu den B1N1N4 - und B2N2N3 -Ebenen Winkel von 31.8° und 29.2° einschließen (Tab. 2.2). Die Pyrazolringe sind um 22.5° bzw. 22.8° zur zentralen N_4 -Ebene abgeknickt. Jedes Bor-Atom ist tetraedrisch von vier Nachbaratomen umgeben: dies erfordert eine orthogonale Einstellung der Bor-Substituenten zur BN_2 -Ebene und zur N1N2N3N4 -Ebene.

Die BN-Bindungslängen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang und betragen in Mittel $1.560 \text{ \AA}$, die NN-Bindung wurde zu $1.356 \text{ \AA}$ bestimmt. Auch die BF-Abstände unterscheiden sich mit $1.363 \text{ \AA}$ nur innerhalb der Standardabweichungen und sind typisch für Borverbindungen mit vierfach koordiniertem Bor³³⁾.

Vergleicht man die BN-Bindungslängen der halogensubstituierten Pyrazabole $\text{X}_2\text{Bpz}_2\text{BX}_2$, so stellt man eine Bindungsverkürzung in der Reihe $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ ($156.0 > 153.8 > 152.1 \text{ \AA}$) fest. Einen gleichartigen Trend findet man auch für die BN-Abstände in Amin trihalogenboranen: der BN-Abstand wird um so kürzer, je stärker die Lewis-Säure BX_3 ist³³⁾. Folglich kann man auch die bei den Tetrahalogenpyrazabolen beobachtete BN-Abstandsverkürzung mit der Lewis-Acidität der X_2Bpz -Gruppen in Verbindung bringen. Dies geht nicht parallel zum -I-

Effekt der Halogene. Die NN-Abstände der Fluor- und Chlorverbindung sind gleich, während bei der Bromverbindung (auch unter Berücksichtigung der großen Standardabweichungen) eine geringfügige Aufweitung erfolgt ($135.6 \pm 135.6 < 138.0 \text{ \AA}$).

Das wichtigste Ergebnis der Strukturuntersuchung an 2.1 ist die Wannenkonformation seines Sechsrings. Es ist das bislang einzige Tetrahalogenpyrazabol, das keinen planaren Pyrazabol-Ring besitzt. Dieser Unterschied sollte die Faktoren, die die Konformation beeinflussen verdeutlichen.

Pyrazabole liegen als Molekulkristalle vor, d.h. im Gitter liegen diskrete Moleküle vor, die durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die van der Waals-Bindung ist räumlich ungerichtet, weshalb die Packung im Gitter fast ausschließlich durch geometrische Faktoren bestimmt wird. Bei Molekülen ist die Packung so dicht, wie es die unregelmäßige Form der einzelnen Bausteine erlaubt. Ein planarer Sechsring mit zwei symmetrischen Fünfringen sollte in Schichten dichtest gepackt sein (Benzol, Toluol). Dies zeigt auch die Packung der Tetrabrom- und Tetrachlorpyrazabole. Zum besseren Verständnis sei die Packung der Moleküle in der Elementarzelle des Tetrabrompyrazabols beschrieben. $\text{Br}_2\text{Bpz}_2\text{BBr}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit zwei Molekülen in der Elementarzelle²⁹⁾, d.h. das Molekül besitzt, kristallographisch bedingt, ein Inversionszentrum. Die B-Atome liegen auf der zweizähligen Achse, die C2- und C5-Atome der Pyrazol-Ringe auf der senkrecht dazu stehenden Spiegelebene. Abb. 2.2 stellt

eine Projektion der vierfachen Elementarzelle auf die ab-Ebene dar.

Die Bor-Atome der beiden Moleküle in der Elementarzelle befinden sich in der ab-Ebene, jeweils um $1/2 \ 1/2 \ 0$ verschoben. Die B_2N_4 -Sechsringe sind zur ac-Flächendiagonalen in Schichten angeordnet. Orthogonal zum Sechsring stehen die BBr_2 -Ebenen. Der intramolekulare BrBr-Vektor hat die Richtung der ac-Flächendiagonalen. Jedes Br-Atom besitzt neben seinem gebundenen Bor-Atom zwei Br-Nachbarn in der ab-Ebene, einen Nachbarn in Richtung der c-Achse, der dem Molekül der nächsten Elementarzelle angehört, und einen intramolekularen Nachbarn in Richtung der ac-Flächendiagonalen. Die einzelnen Schichten werden durch BrBr-van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden, die einzelnen Moleküle in der ab-Fläche sind durch eine zickzackkettenförmige Verknüpfung der Br-Atome in Richtung der a-Achse verbunden. Die einzelnen Ketten unter bzw. über der ab-Ebene bilden wabenförmige Hohlräume, in denen sich die Fünf- und Sechsringe der Moleküle in Schichten anordnen können. Dieselbe Struktur besitzt die Chlorverbindung. Die Moleküle beider Verbindungen werden demnach durch HalHal-van-der-Waals-Kräfte im Gitter räumlich zusammengehalten. Die Dimension der Hohlräume, in denen sich die Ringe anordnen können, werden bestimmt durch den intermolekularen HalHal-Abstand a in der ab-Ebene und den intramolekularen HalHal-Abstand b , der vom BHal-Abstand x und dem HalBHal-Winkel α abhängt.

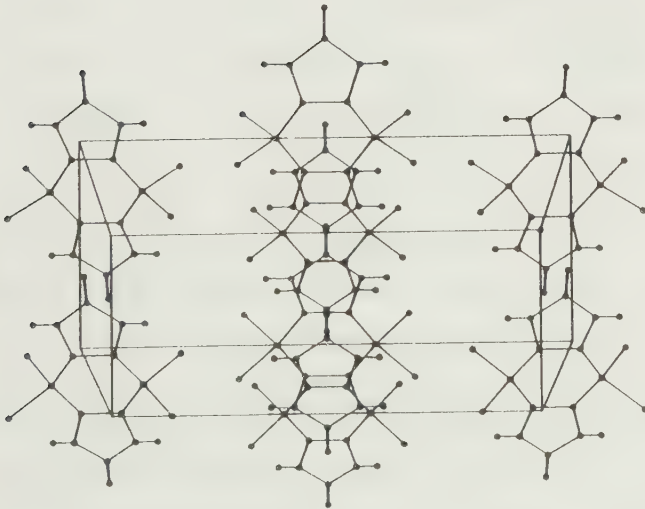
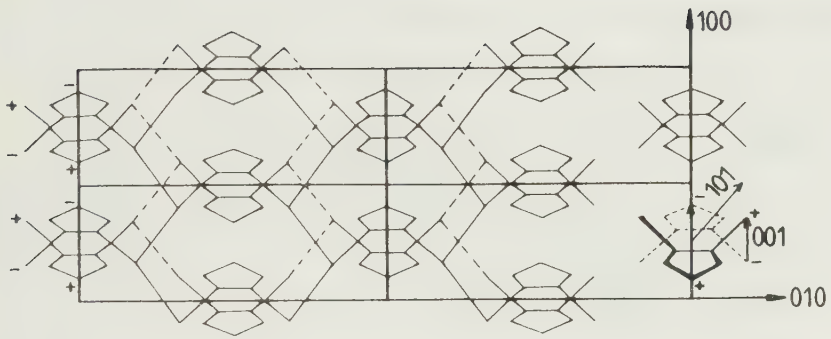
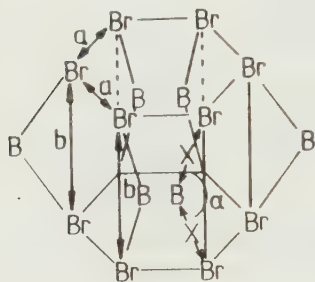


Abb. 2.2: Projektion der vierfachen Elementarzelle von Tetra-brompyrazabol auf die ab -Fläche

Tab. 2.3: Vergleich



Substituent	Br	Cl	F
a	3.85	3.10	
b	3.32	2.95	2.27
x	2.009	1.842	1.36
	111.4	111.4	112.4
r_{vdW}	1.95	1.85	1.35

Ersetzt man in diesem planaren Ringsystem die Substituenten Br bzw. Cl gegen F, so zeigt Tab. 2.3, daß sich die Höhe b des Hohlraums um $1 \text{ \AA}$ verringert. Der Abstand der einzelnen Moleküle in der ab-Ebene darf jedoch $2.7 \text{ \AA}$ nicht überschreiten, um van der Waals-Bindungen zu erhalten. Die Hohlräume werden kleiner, was zu einer erheblichen Abstoßung der Pyrazol-Ringe führen muß. Eine planare, schichtförmige Anordnung der Moleküle ist nur unter Verlust der Hal-Hal-Wechselwirkung in der ab-Fläche möglich. Dies führt zu einem Verlust an Gitterenergie. Die planare Anordnung des B_2N_4 -Sechsrings der Tetrafluorverbindung führt somit zu keiner dichtest gepackten Raumnetzstruktur. Ihr Auftreten in der Wannenkonformation ist daher verständlich. Abb. 2.3 zeigt die Anordnung der Moleküle zur a- und b-Achse. Man sieht, daß durch Abknicken der Fünfringe sich wieder eine dichteste Packung ausbilden kann. Wannenförmig vorliegendes Pyrazabol besitzt im Gegensatz zur planaren und Sesselkonformation ein geringes permanentes Dipol-

moment, welches zu einer Verstärkung der Anziehungskräfte führt.

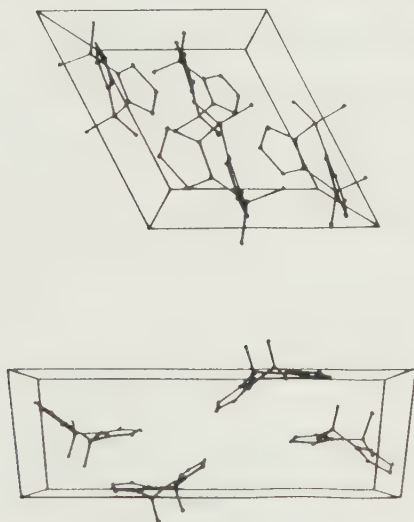


Abb. 2.3: Elementarzelle von 2.1

2.2.2.2 Kristall- und Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetramethyl-
pyrazabol 2.2 ³²⁾

Die Verbindung 2.2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen

$a = 7.552(1)$, $b = 12.047(4)$, $c = 13.814(6)$ Å, $\beta = 91.27(2)^\circ$,
 $V = 1256(1)$ Å³, $d_r = 1.14$ g/cm³.

Wie das Grundgerüst des Pyrazabols weist auch 2.2 einen B₂N₄-Ring in der Bootkonformation auf. Abb. 2.4 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, in Tab. 2.1 sind die Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

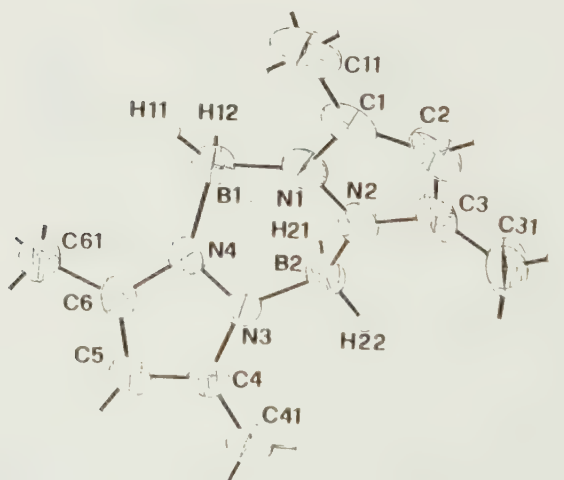


Abb. 2.4: ORTEP-Plot von 2.2

Wie aus Tab. 2.2 hervorgeht, sind die beiden NBN-Ebenen um jeweils 37.3° zur zentralen N_4 -Ebene, und die Pyrazolringe um 23.9° bzw. 25.8° abgewinkelt. Durch Methyl-Substitution der C_3N_2 -Ringe wird sowohl eine stärker ausgeprägte Wannenform, als auch ein stärkeres Abknicken der Fünfringe im Vergleich zum Grundkörper erreicht. Alle Bindungsabstände in 2.2 sind im Vergleich mit Pyrazabol länger, die BN-Bindungen um $0.01 \text{ \AA}$, die NN-Bindungen um $0.018 \text{ \AA}$. Der HBH-Winkel übertrifft in beiden den idealen Tetraederwinkel, Folge des kleiner werdenden NBN-Winkels aufgrund der Ringkonformation. Die Umgebung des Bors wird durch Substitution an den Pyrazolringen nicht beeinflusst. Die Methylgruppen bewirken nur durch ihren Platzbedarf eine stärkere Abknickung der NBN-Ebenen und der "butterfly"-Anordnung.

2.2.2.3 Kristall- und Molekülstrukturen von pyrazolybsubstituierten Pyrazabolen

2.2.2.3.1 4,4'-Bis(pyrazol-1-yl)pyrazabol 2.3 ³²⁾

Verbindung 2.3 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt mit

$$a = 8.721(2), b = 9.351(2), c = 9.407(2) \text{ \AA}, \alpha = 93.75(1)^\circ, \\ \beta = 100.75(1)^\circ, \gamma = 92.73(2)^\circ, V = 751 \text{ \AA}^3, d_r = 1.29 \text{ g/cm}^3.$$

Einen ORTEP-Plot der Molekülstruktur zeigt Abb. 2.5, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

Die Strukturuntersuchung am ersten Vertreter eines 4,4'-di-substituierten Pyrazabols ergab wiederum das Vorliegen eines zentralen B_2N_4 -Rings in der Wannenkonformation.

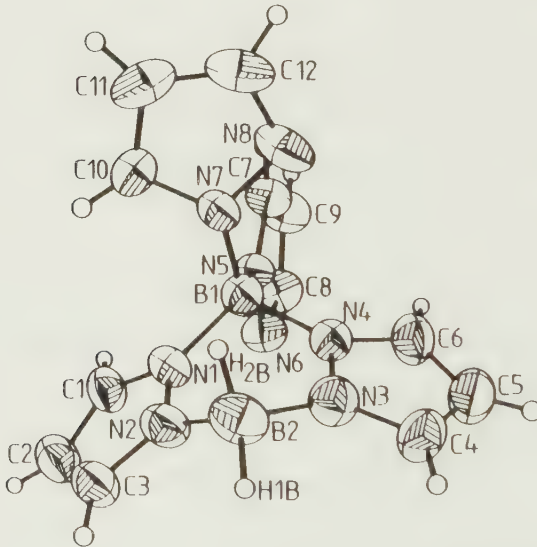


Abb. 2.5: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von 2.3

Die vier Stickstoffatome des Pyrazabol-Rings liegen in einer Ebene. Die Normalen der B1N1N4- und B2N2N3-Ebenen schließen Winkel von 32.5° und 35.7° mit der Normalen der N1N2N3N4-Ebene ein; mit den verbrückenden Pyrazolebenen schließt letztere einen Winkel von 25.2° und 24.8° ein.

Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln zwischen verbrückenden und terminalen Pyrazolyl-Ringen gehen aus Abb. 2.6 hervor.

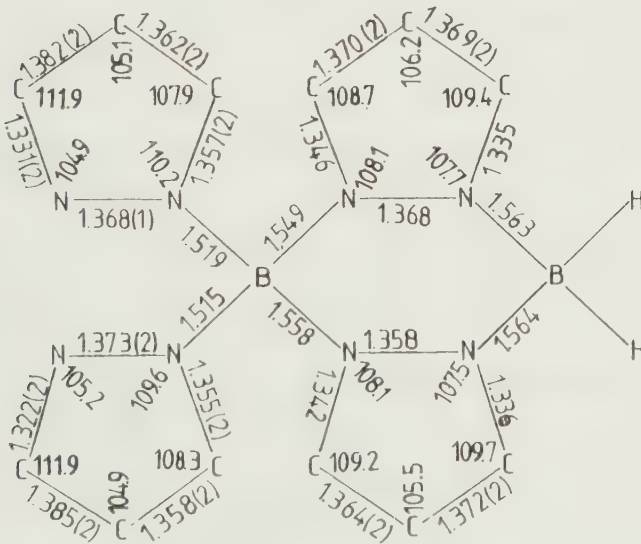


Abb. 2.6: Bindungslängen und -winkel für 2.3

Die BN-Bindung zu den terminalen Ringen ist um $0.037 \text{ \AA}$ kürzer als die BN-Bindung zum verbrückenden Ring. Der längste BN-Abstand beträgt $1.564 \text{ \AA}$ und führt zum wasserstoffs substituierten

Bor-Atom. Die recht kurze terminale BN-Bindung resultiert aus dem negativen induktiven Effekt der elektronegativen Pyrazolyl-Einheit. Wie im Pyrazol³⁴⁾ selbst zeigen die terminalen Ringe eine Lokalisierung der Doppelbindungen.

Die kleinen NBN-Ringinnenwinkel (Tab. 2.1) werden durch die Ringkonformation hervorgerufen. Die beiden terminalen Pyrazolyl-Substituenten weisen einen Interplanarwinkel von 75.9° zueinander auf. Eine Ringebene schließt mit der N1N2N3N4-Ebene einen Winkel von 98.2° ein, während der andere Ring um 77.0° verdreht ist. Die Abweichungen der Pyrazolyl-Einheiten in 2.3 von der Planarität sind nur gering.

2.2.2.3.2 4,8-Diethyl-4,8-dipyrazolylpyrazabole 2.4 und 2.5

Diese Verbindung bildet zwei Isomere, die sich im Schmelzpunkt unterscheiden. Da aus NMR-Daten die eindeutige Zuordnung zu einem Isomeren (cis- oder trans) nicht möglich war, sollte die Röntgenstrukturanalyse die Entscheidung bringen

2.2.2.3.2.1 Das trans-Isomere 2.4

Verbindung 2.4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Als Gitterkonstanten wurden folgende Werte ermittelt

$a = 8.156(2)$, $b = 14.720(4)$, $c = 7.501(2)$, $\beta = 95.58(2)^\circ$,
 $V = 896 \text{ \AA}^3$, $d_r = 1.24 \text{ g/cm}^3$.

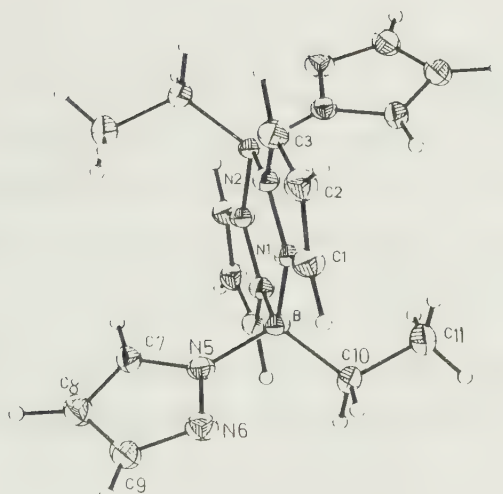


Abb. 2.7: ORTEP-Plot von 2.4

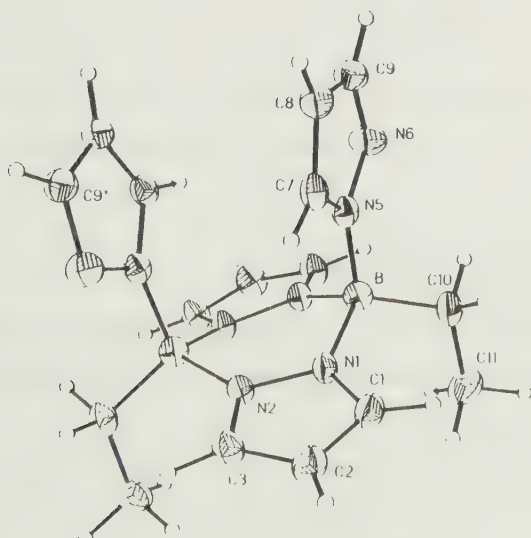


Abb. 2.8: ORTEP-Plot von 2.5

Abb. 2.7 zeigt einen ORTEP-Plot der Molekülstruktur, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 2.1.

Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum, und damit die Symmetrie der Punktgruppe C_i . Beide Bor-Atome enthalten jeweils eine Ethyl- und Pyrazolyl-Gruppe, die trans-ständig zueinander angeordnet sind. Die Ethylgruppen nehmen die äquatorialen Positionen ein, die Pyrazolylsubstituenten sind axial angeordnet. Der Sechsring besitzt Sesselkonformation. Mit der N_4 -Ebene des Sechsrings schließt die BN_2 -Ebene einen Winkel von 13.6° ein, ein B-Atom liegt $0.22 \text{ \AA}$ über der N_4 -Ebene, das symmetrieäquivalente $0.22 \text{ \AA}$ darunter. Die verbrückenden Pyrazolyl-Ringe stellen sich nahezu koplanar zur N_4 -Ebene ein (Tab. 2.2). Ihre Ebenennormalen schließen einen Winkel von nur 0.4° ein. Die Substituenten stehen praktisch orthogonal zur N_4 -Ebene (90.6°) und zur BN_2 -Ebene (90.7°). Der axiale Pyrazolylring ist stärker, nämlich um 82.2° gegen die N_4 -Ebene verdrillt. Die äquatorial stehenden Ethylgruppen ordnen sich in Richtung der verbrückenden Pyrazolringe an.

2.2.2.3.2.2 Das cis-Isomere 2.5

Das Isomere 2.5 kristallisiert innenzentriert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/acd$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Gitterkonstanten ergaben sich zu

$$a = b = 14.876(7), c = 34.932(22) \text{ \AA}, V = 7730.3 \text{ \AA}^3, d_r = 1.15 \text{ g}$$

Abb. 2.8 stellt einen ORTEP-Plot des Moleküls, in Tab. 2.1

sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Auch die *cis*-Verbindung besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetrieelement, eine zweizählige Achse durch die Ringmitte. Die Ethyl- und Pyrazolyl-Substituenten sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Wie in 2.4 nehmen die Ethylgruppen die äquatoriale Position und die Pyrazolylsubstituenten die axiale Position ein. Der Sechsring besitzt jedoch im Gegensatz zum Isomer 2.4 Wannenkonformation. Die BN_2 -Ebene schließt mit der zentralen N_4 -Ebene einen Winkel von 23.5° ein, die Bor-Atome liegen $-0.37 \text{ \AA}$ außerhalb der N_4 -Ebene. Die verbrückenden Pyrazolylringe sind nur um 11.1° abgewinkelt. Die Bor-Substituenten stehen fast orthogonal zur N_4 -Ebene (86.3°) und zur BN_2 -Ebene (91.9°), während die terminalen Pyrazolylringe zur N_4 -Ebene um 97.5° verdreht sind (Tab. 2.2).

Die entsprechenden BN-Bindungslängen der beiden Isomere sind innerhalb der Fehlergrenze gleich (Abb.2.9). Der BN-Abstand zur terminalen Pyrazolylgruppe ist im Vergleich mit dem für 2.3 ermittelten ($\text{BN}: 1.551 \text{ \AA}$) lang.

In den beiden Isomeren ist jeweils eine der beiden Ring-BN-Bindungen um $0.02 \text{ \AA}$ länger als die andere. Die kürzere Ring-BN-Bindung entspricht fast den exocyclischen BN-Abständen. Die längere BN-Ringbindung weist darauf hin, daß das System aus zwei Pyrazolylboran-Einheiten aufgebaut ist.

Die NC- und CC-Bindungslängen entsprechen denen in 2.3. Der BC-Abstand ($\overline{\text{BC}}: 1.593 \text{ \AA}$) stimmt mit der Summe der kovalenten Radien überein.

2.2.2.3.3 Vergleichende Strukturdiskussion

In der Reihe der mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersuchten Pyrazabole finden sich sowohl di- als auch tetrapyrazolylsubstituierte. Ein Vergleich gibt Aufschluß über die Anordnung der Substituenten und die bevorzugte Ringkonformation. Jeweils sesselförmig liegen die transsubstituierten Verbindungen $[\text{Hpz}'\text{Bpz}']_2$ ³⁰⁾ 2a, $[\text{phpzBpz}]_2$ ¹¹⁾ 2b und $[\text{EtpzBpz}]_2$ 2.4 vor; $[\text{pz}_2\text{Bpz}]_2$ ³²⁾ 2c, 2.3 und 2.5 besitzen Wannenkonformation.

Bei den Verbindungen 2c und 2.3, in denen ein Bor-Atom von vier Pyrazolylgruppen umgeben ist, sind die endocyclischen BN-Bindungen deutlich länger als die exocyclischen. 2a und die alkyl-pyrazolyl-substituierten Pyrazabole 2b, 2.4 und 2.5 zeigen anhand ihrer unterschiedlichen endocyclischen BN-Bindungen deutlich den Aufbau aus monomeren Boran-Einheiten.

Die Anordnung der terminalen Pyrazolylringe ist in den wannenförmigen Pyrazabolen 2c und 2.3 sehr ähnlich. Auch die Orientierung der terminalen Ringe in 2b entspricht ihnen; die Ebenen der äquatorialen Phenylringe stehen wie die substituierten Pyrazolringe von 2c und 2.3 in der pseudoäquatorialen Position nahezu perpendicular zur zentralen N_4 -Ebene; sie halbieren den NBN-Winkel.

Bei allen Pyrazabolen wird die axiale Position, sowohl bei Sessel- als auch Wannenkonformation von den terminalen Pyrazolyl-Gruppen eingenommen. Sie stehen nahezu orthogonal zur N_4 -Ebene, ihr NN-Vektor schließt mit dem BB-Vektor Winkel von 100 -

120° ein. Die übereinstimmende Anordnung der terminalen Ringe im Gitter relativ zum Pyrazabol-Skelett belegt in 6 Strukturen, daß die axiale Position für Pyrazolyl-Substituenten begünstigt ist, und zwar sowohl für die Sessel- als auch für die Bootkonformation, da in dieser Position Wechselwirkungen mit den H-Atomen der verbrückenden Pyrazolringe vermieden werden.

Die Verbindungen 2c und 2.3 besitzen gezwungenermaßen auch Pyrazolylsubstituenten in der äquatorialen Position. Durch orthogonales Einstellen zur Ringebene verringern sich sterische Wechselwirkungen mit den verbrückenden Pyrazolringen.

Die einzigen Ausnahmen von der Wannenkonformation stellen die trans-substituierten Verbindungen dar. Da die Untersuchung eines Isomerenpaares möglich war, kann gefolgert werden, daß die Wannenform energetisch begünstigt ist. Im cis-Isomeren 2.5 erlaubt die Wannenkonformation die axiale Stellung beider Pyrazolylsubstituenten, während bei trans-Stellung jeweils axiale und äquatoriale Einstellung erforderlich wäre; dies müßte zu einer Symmetrierniedrigung führen. Hier nimmt der Sechsering, wie in 2.4, Sesselform an, in der beide axialen Positionen trans zueinander stehen. Die höhere Stabilität von 2.5 geht auch aus der höheren Symmetrie des Gitters hervor. 2.4 kristallisiert im weniger symmetrischen monoklinen Kristallsystem, während 2.5 höhersymmetrisch im tetragonalen System vorliegt.

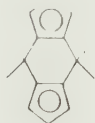
2.2.3 Diskussion

Das Konformationsproblem von Pyrazabol ist mit jenem von 9,10-Dihydroanthracen^{35,36)} vergleichbar. In letzterem beträgt der Energieunterschied zwischen der optimalen nichtplanaren Wannenkonformation und einer planaren Struktur weniger als 0.5 kcal/mol³⁵⁾. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für 9,10-Dihydroanthracen Wannenkonformation³⁷⁾. Bei Pyrazabolen erwartet man ein planares $\begin{smallmatrix} \diagup & \text{N} & \diagdown \\ & \text{N} & \\ \diagdown & & \diagup \\ \text{B} & & \text{B} \end{smallmatrix}$ System mit einem BNN-Winkel von etwa 120° und einem NBN-Winkel von 109° für tetraedrisch umgebenes Bor. Dies wird sowohl in der Wannen- als auch planaren Form erfüllt, nur die Sesselkonformation erlaubt kein planares $\begin{smallmatrix} \diagup & \text{N} & \diagdown \\ & \text{N} & \\ \diagdown & & \diagup \\ \text{B} & & \text{B} \end{smallmatrix}$ -Gerüst.

Der Grundkörper besitzt in der Wannenform die geringste Symmetrie.



C_{2v}



D_{2h}



C_i

Dies würde dem Entropietherm ($T\Delta S$) zugute kommen. Auch daraus geht hervor, daß für ein einzelnes Molekül die Wannenkonformation ein Energieminimum besitzen sollte.

Für die Stabilität einer kristallinen Verbindung ist die freie Energie $F = U - TS$ verantwortlich, die ein Minimum erreichen muß. Die innere Energie beinhaltet die Gitterenergie, die bei

Molekülkristallen im wesentlichen aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen van der Waal'scher Natur herrührt und die elektronische Energie. Der zweite Term stellt die Besetzungsentropie dar, die um so größer wird, je höher die Symmetrie im Gitter ist, da im statistischen Sinne in einem hochsymmetrischen Gitter die einzelnen Moleküle nicht unterscheidbar und daher ungeordneter vorliegen. Nur in der Wannenkonformation besitzt ein symmetrisch substituiertes Pyrazabol ein geringes Dipolmoment, so daß in dieser Konformation der Beitrag der Inneren Energie geringer ist, als bei den anderen Konformationen.

Den Einfluß der Substituenten auf die Konformation der Pyrazole kann man in Tab. 2.4 und Abb. 2.10 aus den experimentell ermittelten Daten ablesen. Mit Hilfe von zwei Diederwinkeln wird die Ringgeometrie beschrieben: Einem Winkel θ_1 zwischen den vier N-Atomen und der Ebene aus den NBN-Atomen, und einem Winkel θ_2 zwischen der Ebene der vier N-Atome und der Ebene der verbrückenden Pyrazolringe. Wenn kein Symmetrieelement vorhanden ist, hat jedes Molekül zwei θ_1 - und θ_2 -Werte, der Unterschied der korrespondierenden Werte ist gering. Eine Ausnahme bildet 2,6-Dibrom-4,4,8,8-tetraethylpyrazabol³¹⁾, hier sind die beiden θ_2 -Winkel ähnlich, aber die beiden Werte von θ_1 (-0.5 und 12.2°) unterscheiden sich stark. Ein B-Atom liegt nahezu noch in der N₄-Ebene, während das andere B-Atom um 0.24 Å aus der Ebene der vier N-Atome herausragt. Keine andere Struktur zeigt solche Asymmetrie. Diese Struktur wird daher aus dem Vergleich herausgenommen.

Der θ_1 -Winkel beschreibt die Abweichung des B_2N_4 -Rings von der planaren Form, der ermittelte Wert von θ_2 zeigt die Tendenz auf, wie stark die verbrückenden Pyrazolringe eine "Butterfly"-Anordnung einnehmen. Trägt man θ_2 gegen θ_1 auf, so erkennt man den weiten Bereich an beobachteten Ringkonformationen. Die Rotationsbarriere zwischen Sessel-, Boot- und planarer Konformation muß gering sein, daher ist die Ringkonformation sehr leicht von Substituenten und Packungseffekten beeinflussbar. Hauptsächlich beobachtet wird die Bootform und diese ist demzufolge die begünstigte Konformation. Dies stimmt mit den quantenmechanischen Berechnungen für 9,10-Dihydroanthracen überein³⁵⁾. Die Abweichung von der planaren Form wird von der Größe der Substituenten beeinflusst. Je kleiner der Substituent, desto größer wird θ_1 und θ_2 , d.h. die Wechselwirkungen sowohl der axialen Reste zueinander, als auch der äquatorialen Substituenten zu den verbrückenden Ringen sind gering.

Tetrachlor- und Tetrabrompyrazabol besitzen einen planaren Sechsering, da in dieser Konformation die beste Packung und die stärksten HalHal-van-der-Waals-Wechselwirkungen vorliegen (Kap. 2.2.2.1). Ausnahmen von der günstigeren Wannenform stellen auch die trans-substituierten Verbindungen dar, da nur in der Sesselkonformation eine axiale/axiale, bzw. äquatoriale/äquatoriale Transstellung der Substituenten möglich ist. Entscheidend ist hier also die Erhöhung der Symmetrie (Kap. 2.2.2.3.3).

In Lösung sollte sich jedoch aufgrund des geringen Energieunterschiedes ein Gleichgewicht zwischen den Konformationen einstellen.

Tab. 2.4: Vergleich der Pyrazabole

Kristall- system	monoklin	monoklin	orthorhom- bisch	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhom- bisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	Pbcn	$C2/m$	$C2/m$	$C2/c$	bischn
θ_1 (°)	16.5	13.6	12.7	0	0	17.6	20.3
θ_2 (°)	2	0.4				10.4	12.2
B-N (Å)	1.559 1.571	1.557 1.577	1.546	1.538	1.521	1.557 1.544	1.557 1.544
N-N (Å)	1.368	1.356	1.386	1.356	1.380	1.363	1.371
B-R (Å)	R = C 1.595 R = N 1.547	R = C 1.597 R = N 1.458	R = H 1.19 R = N 1.521	1.842	2.009	1.895	R = C 1.585 R = Cl 1.904
NBN (°)	106.3	106.6	108.6	109.2	110.2	106.4	106.7
RBR (°)	115.0	112.5	110	111.4	111.4	110.7	111.2
BNN (°)	123.3	125.5	124.5	125.4	124.9	125.1	124.0

tetragonal	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	orthorhom- bisch	monoklin	orthorhom- bisch	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhom- bisch
I4 ₁ /acd	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P1	Pbca	P2 ₁ /c	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pbca	Pbca
23.5	28.9	29.6	29.6	32.5/35.7	34.5	31.8/29.2	34.5	37.3	37.3	37.3	37.3	37.3
11.1	15.9	18.6	18.6	25.0	22.7	22.7	22.7	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8
1.550	1.56*	1.552	1.552	1.553	1.553	1.559	1.553	1.562	1.562	1.562	1.562	1.538
1.574				1.563								
1.365	1.368	1.369	1.369	1.363	1.350	1.355	1.350	1.368	1.368	1.368	1.368	1.363
R = C	R = C	R = C	R = C	R = H	R = H	R = H	R = H	R = H	R = H	R = H	R = H	R = H
1.585	1.884	1.515	1.515	1.10	1.10	1.363	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.00
R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = N	R = Br
1.554				1.517								2.051
105.8	104.3	105.5	105.5	105.6/103.6	105.0	105.5	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	107.2
112.6	107.4	111.1	111.1	110.5/115.7	115.7	113.0	115.7	113.0	113.0	113.0	113.0	105.1
123.6	122.4	121.7	121.7	120.3	120.2	121.5	120.2	118.9	118.9	118.9	118.9	123.3

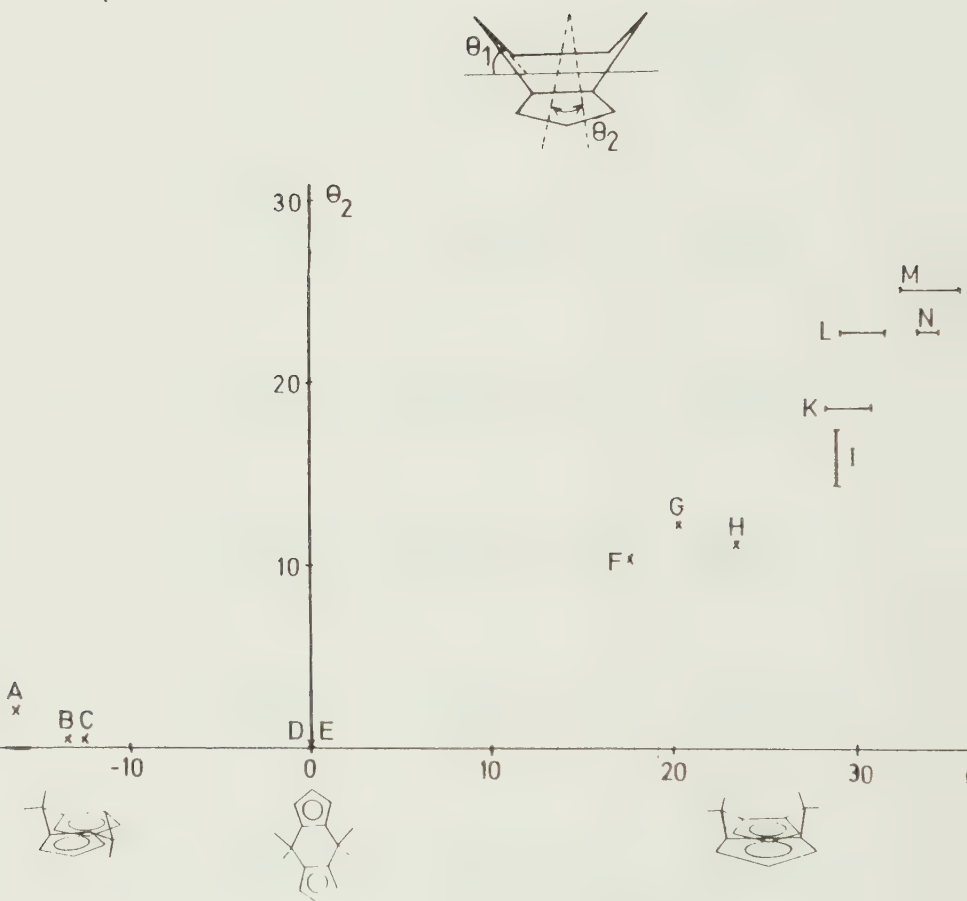


Abb. 2.10: Diagramm der Diederwinkel θ_2 gegen θ_1 [°]

Bezeichnung der Pyrazabole:

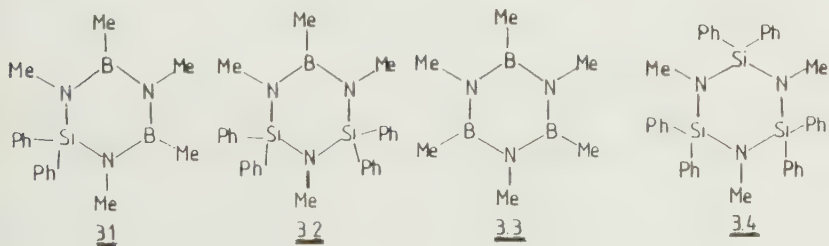
- $A = [\text{PhpzBpz}]_2$ $B = [\text{EtpzBpz}]_2$ $C = [\text{Hpz'Bpz'}]_2$ $D = [\text{Cl}_2\text{Bpz}]_2$
 $E = [\text{Br}_2\text{Bpz}]_2$ $F = [(\text{MeS})_2\text{Bpz}]_2$ $G = [\text{EtClBpz}]_2$ $H = [\text{EtpzBpz}]_2$
 $I = [(\text{CH}_2\text{S})_2\text{Bpz}]_2$ $K = [\text{pz}_2\text{Bpz}]_2$ $L = [\text{F}_2\text{Bpz}]_2$ $M = \text{pz}_2\text{Bpz}_2\text{BH}_2$
 $N = [\text{H}_2\text{Bpz}]_2$ $O = [\text{H}_2\text{Bpz'}]_2$

2.3 Kristall- und Molekülstrukturen zweier Silaborazine

2.3.1 Vorbemerkung

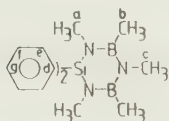
Silaborazine sind sechsgliedrige Heterocyklen, die sich von Borazinen durch Ersatz einer oder zwei RB-Gruppen gegen R_2Si -Gruppen ableiten. Sie verbinden die Reihe der Cyclotrisilazane mit den Borazinen. Letztere besitzen einen planaren B_3N_3 -Sechsring, Cyclotrisilazane enthalten entweder ebenfalls einen planaren Ring oder liegen in der Bootform vor. Die Frage der Ringkonformation der Silaborazine war mit NMR-spektroskopischen Methoden nicht eindeutig zu beantworten^{38 - 43)}. Aus diesem Grunde wurden die Kristall- und Molekülstrukturen von 3.1 und 3.2 bestimmt³⁹⁾. Die NMR-Daten wurden um die ^{13}C - und ^{27}Si -chemischen Verschiebungen ergänzt (Tab. 3.1).

Bei der Umsetzung von $(LiNCH_3)_2BCH_3$ mit mit Diphenyldichlorsilan fallen neben Hexamethylborazin 3.3 und Cyclotrisilazan 3.4 die Silaborazine an³⁹⁾.

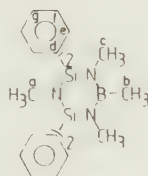


Die NMR-spektroskopischen Daten belegen lediglich die Äquivalenz der Phenylgruppen. Die magnetische Äquivalenz der entsprechenden Methylgruppen kann mit allen drei möglichen Ringkonformationen erklärt werden.

Tab. 3.1: NMR-Daten der Silaborazine 3.1 und 3.2



3.1



3.2

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	[ppm]
a)	32.06	2.54 6	29.33	2.23 3	
b)	0.02	0.44 6	-0.52	0.46 3	
c)	35.53	2.80 3	32.96	2.56 6	
d)	133.96		134.29		
e)	135.51	7.35-7.70 10	135.62	7.33-7.70 10	
f)	127.79		127.73		
g)	129.74		129.58		
$\delta^{11}\text{B}$	41.9		44.0		
$\delta^{29}\text{Si}$	-19.58		-17.79		

2.3.2 Kristall- und Molekülstruktur von 2,3,4,5,6-Pentamethyl- 1,1-diphenyl-1-silaborazin 3.1 ⁴⁴⁾

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten ergaben sich zu

$$a = 19.351(10) \quad b = 14.364(7) \quad c = 6.683(3) \text{ \AA} \quad V = 1857.6(15) \text{ \AA}^3 \\ d_r = 1.15 \text{ gcm}^{-3}$$

Abb. 3.1 zeigt die Molekülstruktur von 3.1. Der B_2N_3Si -Sechsring ist nahezu planar. Entsprechend den Torsionswinkeln (Tab. 3.2) weicht das Ringgerüst nur wenig von der Planarität ab. Die N1, N3 und N5-Atome liegen nur um 0.050, -0.065 und 0.019 $\text{\AA}$ außerhalb der von Si, B2 und B4 aufgespannten Ebene. Die geringe Abweichung von der Planarität geht in Richtung Wannenform. Die Ebenen der Phenylgruppen sind zur Heterocyclenebene um 71.7° bzw. 77.5° verdreht und schließen miteinander einen Winkel von 117.4° ein (Tab. 3.3)

Tab. 3.2: Torsionswinkel ($^\circ$) des Heterocyclen-Gerüsts von 3.1 und 3.2

	<u>3.1</u>		<u>3.2</u>
N5-Si-N1-B2	4.7	N5-Si-N1-Si2	0.8
Si-N1-B2-N3	-1.5	Si-N1-Si2-N3	3.5
N1-B2-N3-B4	-4.4	N1-Si2-N3-B4	-3.9
B2-N3-B4-N5	5.8	Si2-N3-B4-N5	-1.0
N3-B4-N5-Si	-1.2	N3-B4-N5-Si	7.3
B4-N5-Si-N1	-3.2	B4-N5-Si-N1	-6.8

Tab. 3.3: Interplanarwinkel von 3.1 in °

Ebene(1): SiB2B4

Ebene(2): N1N3N5SiB2B4

Ebene(3): C11C12C13C14C15C16

Ebene(4): C21C22C23C24C25C26

(2) - (3): 71.7° (2) - (4): 102.5° (3) - (4): 117.4°

Die Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 3.4. Die SiN-Bindungen sind innerhalb der Standardabweichungen gleich ($\overline{\text{SiN}}$: 1.728 Å). Die BN-Bindungsabstände am B2 sind geringfügig kürzer als am B4 (1.434 zu 1.448 Å). Die NBN-Winkel von 120.1° und 119.3° weichen vom 120°-Idealwinkel nur wenig ab. Der NSiN-Winkel beträgt erstaunlicherweise nur 104.4°. Als Konsequenz dieses kleinen Winkels weiten sich die Ringinnenwinkel am Stickstoff auf. Dabei übertrifft der BNB-Winkel mit 126.6° den SiNB-Winkel mit 124.6° deutlich.

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen ($\text{\AA}$) und -winkel ($^\circ$) der
Silaborazine 3.1 und 3.2, Standardabweichungen in Klammern

	<u>3.1</u>		<u>3.2</u>
Si-N1	1.729(3)	Si1-N1	1.720(3)
N1-B2	1.431(5)	N1-Si2	1.718(3)
B2-N3	1.437(5)	Si2-N3	1.731(3)
N3-B4	1.445(5)	N3-B4	1.439(5)
B4-N5	1.451(5)	B4-N5	1.437(5)
N5-Si	1.727(3)	N5-Si1	1.733(3)
Si-C16	1.867(3)	Si1-C16	1.882(4)
Si-C26	1.894(3)	Si1-C26	1.886(3)
N1-C1	1.488(5)	N1-C1	1.480(6)
B2-C2	1.588(6)	Si2-C36	1.882(4)
N3-C3	1.485(5)	Si2-C46	1.898(4)
B4-C4	1.592(6)	N3-C3	1.486(7)
N5-C5	1.485(5)	B4-C4	1.578(7)
		N5-C5	1.485(5)
C-C (Phenyl)	1.368-1.406	C-C (Phenyl)	1.344-1.415

Bindungswinkel

N1-Si-N5	104.4(1)	N1-Si1-N5	107.0(1)
Si-N1-B2	124.7(2)	Si1-N1-Si2	126.7(2)
N1-B2-N3	120.1(3)	N1-Si2-N3	107.2(1)
B2-N3-B4	126.6(3)	Si2-N3-B4	128.8(3)
N3-B4-N5	119.3(3)	N3-B4-N5	121.1(3)
B4-N5-Si	124.5(2)	B4-N5-Si1	128.7(3)
N5-Si-C16	111.3(1)	N5-Si1-C16	110.5(1)
N5-Si-C26	110.8(1)	N5-Si1-C26	108.7(2)
N1-Si-C16	111.2(1)	N1-Si1-C16	110.5(2)
N1-Si-C26	110.8(1)	N1-Si1-C26	111.2(1)
C16-Si-C26	108.4(1)	C16-Si1-C26	108.9(2)

Tab. 3.4: Fortsetzung

3.1

3.2

Si-N1-C1	114.3(2)	Si1-N1-C1	116.0(3)
N1-B2-C2	118.4(3)	N1-Si2-C36	109.8(2)
B2-N3-C3	116.8(3)	N1-Si2-C46	111.3(2)
N3-B4-C4	123.0(3)	C36-Si2-C46	108.8(2)
B4-N5-C5	120.1(3)	Si2-N3-C3	111.9(3)
		N3-B4-C4	118.8(4)
		B4-N5-C5	118.8(3)

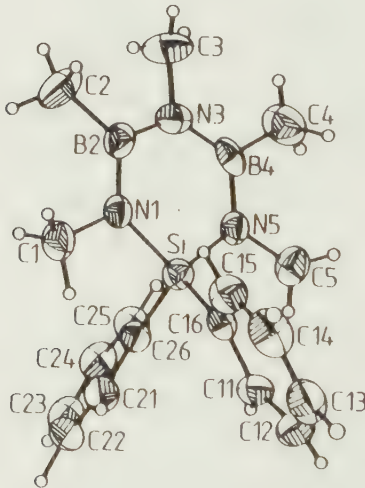


Abb. 3.1: ORTEP-Plot von 3.1

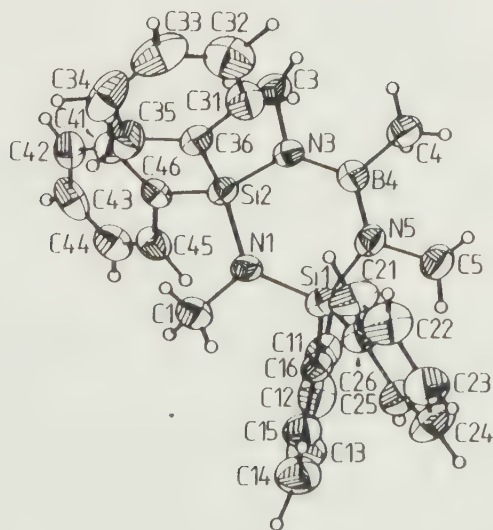
2.3.3 Kristall- und Molekülstruktur von 2,4,5,6-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disilaborazin 3.2 ⁴⁴⁾

Das Disilaborazin 3.2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Für die Zellkonstanten wurden folgende Werte ermittelt

$$a = 11.331(6) \quad b = 18.815(10) \quad c = 13.217(6) \text{ \AA} \quad \beta = 99.41^\circ$$

$$V = 2779.96(247) \text{ \AA}^3 \quad d_r = 1.139 \text{ g cm}^{-3}$$

Ein ORTEP-Plot des Moleküls wird in Abb. 3.2 dargestellt.



Entsprechend den Torsionswinkeln (Tab. 3.2) weicht das Ringgerüst von 3.2 etwas stärker von der Planarität ab als 3.1. Auch hier erfolgt die Abweichung in Richtung Wannenform. Die Atome N1, N3 und N5 liegen um 0.031, -0.090 und 0.033 Å außerhalb der Si1Si2B-Ebene. Die Phenylgruppen stehen um 74.7° bzw. 72.1° und um 79.5° bzw. 72.5° zur Heterocyclenebene verdreht. Zueinander schließen sie Winkel von 50.8° und 45.3° ein. (Tab. 3.5)

Tab. 3.5: Interplanarwinkel von 3.2 .

Ebene(1): Si1Si2B

Ebene(2): Si1Si2BN1N2N3

Ebene(3): C11C12C13C14C15C16

Ebene(4): C21C22C23C24C25C26

Ebene(5): C31C32C33C34C35C36

Ebene(6): C41C42C43C44C45C46

(2) - (3): 74.7° (2) - (4): 72.1° (2) - (5): 100.5°

(2) - (6): 107.5° (3) - (4): 50.8° (5) - (6): 45.3°

Die SiN-Bindungsabstände (Tab. 3.4) unterscheiden sich untereinander. Die SiN-Abstände der SiNSi-Einheit (SiN: 1.719 Å) sind um 0.013 Å kürzer als die SiN-Abstände der SiNB-Einheit (SiN: 1.732 Å). Diese längeren SiN-Bindungen sprechen dafür, daß das Elektronen-paar am Stickstoff stärker an einer (pp)π-Bindung zum benachbarten Bor beteiligt ist, als an einer (dp)π-Bindung zum Silizium-Atom. Die beiden BN-Abstände in 3.2 sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang ($\overline{\text{BN}}$: 1.438 Å). Der NBN-Winkel ist mit 121.1°

stärker aufgeweitet als in 3.1. Noch deutlicher zeigt sich der Unterschied der NSiN-Winkel, der bei 3.2 107.1° beträgt und damit nicht so stark verengt ist wie in 3.1. Dennoch liegen auch hier relativ offene SiNSi-Winkel (126.7°) und SiNB-Winkel (128.8°) vor.

2.3.4 Diskussion

Alle bisher untersuchten Borazine (Elektronenbeugung und Röntgenstrukturanalyse) besitzen ein planares Ringsystem ⁴⁵⁾.

Die BN-Bindungsabstände betragen je nach Substituenten $1.39 - 1.43 \text{ \AA}$. Auch die beiden untersuchten Silaborazine weisen ein planares Heterocyclensystem auf. Ihre BN-Abstände liegen an der oberen Grenze ($\overline{\text{BN}}: 1.44 \text{ \AA}$) und spiegeln so die durch Si-Substitution zu erwartende Störung der Symmetrie und auch Elektronendichteverteilung wieder. Aus den Strukturuntersuchungen an Cyclo-trisilazanen geht hervor, daß dieser Heterocyclus dann planar vorliegt, wenn die Substituenten an den N-Atomen nicht sperrig sind, wie in $[\text{HN-Si}(\text{F})\text{CH}_3]_3$ ⁴⁶⁾, $[\text{MeN-Si}(\text{F})\text{Ph}]_3$ ⁴⁷⁾ und $[\text{HN-Si}(\text{CMe}_3)_2]_3$ ⁴⁸⁾, während $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-SiMe}_2]_3$ ⁴⁹⁾ Bootkonformation besitzt.

$[\text{MeN-Si}(\text{F})\text{Ph}]_3$ ⁴⁷⁾ entspricht strukturell 3.4. Die SiN-Bindung ist mit $1.700 \text{ \AA}$ ziemlich kurz, der Ringinnenwinkel am Si beträgt 110.1° , der am N 129.8° . Ein Vergleich mit 3.1 und 3.2 zeigt, daß durch Einführen von Bor-Substituenten die Ringinnenwinkel am N und Si verringert werden (3.2: 107.0° 3.1: 104.4°), was mit dem nahezu idealen 120° -Winkel am Bor erklärt werden kann.

Die planaren heterocyclischen Ringsysteme in 3.1 und 3.2 sind auf den Einfluß der am Si substituierten Phenylgruppen zurückzuführen, die in dieser Konformation durch Verdrillung nur geringe intramolekulare Wechselwirkungen mit den Methylgruppen der N-Atome erleiden. Eine planare Einstellung erlaubt eine bessere Packung im Kristallgitter.

Trotz der etwas stärkeren Abweichung des Disilaborazins 3.2 von der Planarität sind die Bindungsverhältnisse symmetrischer als in 3.1. Der heterocyclische Ring besitzt demnach eine Spiegelebene, die durch Bor und den gegenüberliegenden Stickstoff gelegt werden kann. Nur die Stellung der Phenylgruppen im Kristall verhindern das Vorliegen der Symmetrie der Punktgruppe C_s . In Lösung findet sich für beide Verbindungen eine Spiegelebene, belegt durch die magnetische Äquivalenz der entsprechenden Substituenten.

Es wurde schon erwähnt, daß man die Verlängerung der SiN-Bindung mit der BN- π -Bindung in Beziehung setzen kann. Dies geht eindeutig aus einer Korrelation zwischen SiN-Bindungslängen und ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten hervor (Tab. 3.6).

Eine Verlängerung der SiN-Bindung führt zu einer Verminderung der π -Elektronendichte am betreffenden N-Atom und damit zu einem Abschirmungsverlust an der N-ständigen CH_3 -Gruppe. Dadurch erfolgt bessere Überlappung des freien Elektronenpaares am Bor mit dem p_z -Orbital am Stickstoff. Diesen Trend zeigen die Daten in Tab. 3.6.

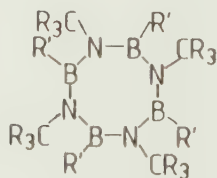
Tab. 3.6: Korrelation zwischen SiN-Bindungslängen und NMR-Daten

	$d \text{ [Å]}$	$\delta^{13}\text{C} \text{ [ppm]}$	$\delta^1\text{H} \text{ [ppm]}$
Si-N(Si)	1.719	29.33	2.23
Si-N(B)	1.728	32.06	2.54
Si-N(B)	1.732	32.96	2.56

2.4 Kristall- und Molekülstruktur von 1,3,5,7-Tetra(tert.butyl)- 2,4,6,8-tetramethyloctahydro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetra- borocin 4.1 ⁵⁰⁾

2.4.1 Vorbemerkung

Bei der Reaktion von CH_3BBr_2 mit dem Diazadistannetidin ($\text{Me}_2\text{SnN}^t\text{Bu}$) entsteht über die Stufe eines Diazadiboretidins (MeBN^tBu)₂ das achtgliedrige Tetrazatetraborocin 4.1 ⁵⁰⁾. Seine Konformation sollte eine Aussage über die Stereospezifität der Dimerisierung erläutern. Wannenform spricht für orientiertes Knüpfen zweier BN-Bindungen, Kronenform wäre möglich, wenn zunächst nur eine koordinative BN-Bindung entstünde. Die Röntgenstrukturanalyse könnte somit indirekt Auskunft über den Mechanismus seiner Bildung geben.



2.4.2 Beschreibung der Kristall- und Molekülstruktur

Das Tetrazatetraborocin 4.1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten ergaben sich zu

$$a = 9.456(4), b = 29.822(10), c = 10.534(6) \text{ \AA}, \beta = 116.84(4)^\circ$$

$$V = 2650(2) \text{ \AA}^3, d_r = 0.97 \text{ g/cm}^3.$$

Abb. 4.1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls.

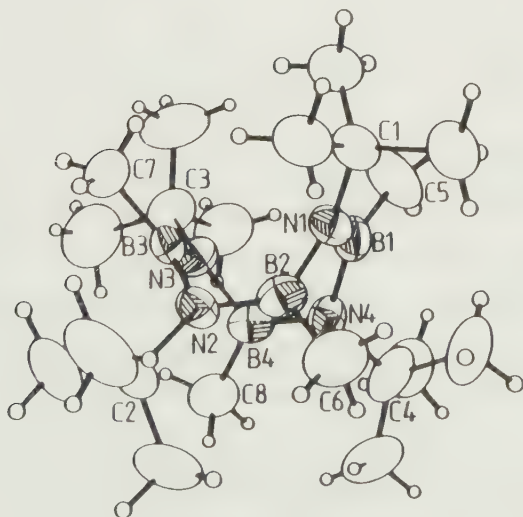


Abb. 4.1: ORTEP-Plot von 4.1

Wichtigstes Ergebnis ist, daß der B_4N_4 -Ring Wannenkonformation besitzt. Aus Tab. 4.1 geht hervor, daß die Ebenen aus B1N1B2N4 und B4N3B3N2 zur B2N2B4N4-Grundfläche jeweils um 60° geneigt sind, ebenso die N1B3N2B2 und B4N4B1N3-Ebenen. Die N1B1N3B3-Ebene liegt parallel zur Grundfläche.

Tab. 4.1: Interplanarwinkel von 4.1

Ebene(1): B1N1B3N3

Ebene(4): N3B4N4B1

Ebene(2): B2N2B4N4

Ebene(5): N4B1N1B2

Ebene(3): N1B2N2B3

Ebene(6): N2B3N3B4

(1) - (2): 0.1° (3) - (2): 120.0° (4) - (2): 60.1°

(5) - (2): 60.4° (6) - (2): 120.1°

Das belegt, daß der Achtring sehr symmetrisch gebaut ist.

In Tab. 4.2 sind die Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Demnach liegen lokalisierte BN-Doppelbindungen vor, die mit

BN-Einfachbindungen alternieren. Die kurzen Abstände ($\overline{BN}$:

$1.407 \text{ \AA}$) stimmen mit den BN-Abständen von Monoaminoboranen

überein (1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-di(tert.butyl)1,3-diboret:

$BN = 1.415 \text{ \AA}^{51}$); $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$: $BN = 1.430$ und $1.395 \text{ \AA}^{52}$)

und dem cyclischen BN-Abstand in einem Borazol (Tri-B-chloro-

borazol: $BN = 1.415 \text{ \AA}^{53}$). Um $0.109 \text{ \AA}$ länger sind die anderen

($\overline{BN}$: $1.516 \text{ \AA}$). Sie gehören zu den längsten BN-Abständen zwi-

schen dreifach koordiniertem Bor und dreifach koordiniertem

Stickstoff und entsprechen deshalb BN-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen⁵⁴⁾.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von 4.1

Bindungslängen (Å)

B1-N1	1.406(4)	B2-N1	1.516(3)
B2-N2	1.412(3)	B3-N2	1.513(3)
B3-N3	1.404(4)	B1-N4	1.516(3)
B4-N4	1.394(3)	B4-N3	1.518(4)
B1-C5	1.584(5)	N2-C2	1.502(3)
B3-C7	1.597(4)	N1-C1	1.517(3)
B2-C6	1.592(3)	N4-C4	1.516(4)
B4-C8	1.597(4)	N3-C3	1.510(3)

Bindungswinkel (°)

B1-N1-B2	116.7(2)	B2-N2-B3	116.6(2)
B2-N1-C1	117.1(2)	B3-N2-C2	117.6(2)
B1-N1-C1	125.9(2)	B2-N2-C2	125.5(2)
B3-N3-B4	116.6(2)	B1-N4-B4	116.6(2)
B4-N3-C3	117.7(2)	B1-N4-C4	117.1(2)
B3-N3-C3	125.3(3)	B4-N4-C4	126.0(2)
N1-B1-N4	116.3(2)	N1-B2-N2	116.0(2)
N4-B1-C5	116.8(3)	N1-B2-C6	117.2(2)
N1-B1-C5	126.9(3)	N2-B2-C6	126.8(2)
N2-B3-N3	116.6(2)	N3-B4-N4	116.5(2)
N2-B3-C7	116.3(3)	N3-B4-C8	116.8(2)
N3-B3-C7	127.1(2)	N4-B4-C8	126.6(3)

Nichtbindende intramolekulare Abstände (Å)

B1-B2	2.486	N1-N4	2.482
B2-B3	2.489	N2-N3	2.482
B3-B4	2.487	N3-N4	2.487
B4-B1	2.476	N2-N1	2.483
B3-N1	2.755	B4-N1	3.120
B2-N4	2.757	B2-N3	3.181
B4-N2	2.760		
B1-N3	2.758		

Die Winkelsumme beträgt sowohl am Bor, als auch am Stickstoff stets nahezu 360° , es wird vollkommene sp^2 -Hybridisierung erreicht. Dies zeigen auch die in Tab. 4.3 ausgewählten Diederwinkel.

Tab. 4.3: Ausgewählte Diederwinkel von 4.1

C1-N1-B1-C5:	-6.8	C1-N1-B2-C6:	-69.4°
C2-N2-B2-C6:	4.7°	C2-N2-B3-C5:	71.4°
C3-N3-B3-C7:	-7.3°	C3-N3-B4-C8:	-68.4°
C4-N4-B4-C8:	5.2	C4-N4-B1-C5:	72.0°

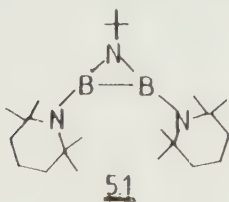
Das Molekül ist aus $\text{MeB}=\text{N}^t\text{Bu}$ -Einheiten aufgebaut. Die BNB- und NBN-Winkel unterscheiden sich nur unwesentlich. Die CNB- bzw. CBN-Winkel sind zum näherbenachbarten B- bzw. N-Atom mit 125.7° bzw. 126.8° erheblich aufgeweitet, eine Folge des Raumanspruchs der tert.-Butyl-Gruppen.

Die Molekülstruktur wird einerseits bestimmt durch BN- π -Überlappung, die bei planarer Anordnung ein Maximum hätte, andererseits durch van der Waals Abstoßung der Methyl-Gruppen. Die Moleküle im Kristall werden durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten.

Die für 4.1 ermittelte Molekülstruktur stimmt mit der des Octahydrotetrazatetraborocins $[\text{SCN-B-N-C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ⁵⁵⁾ überein. Dieses besitzt die kristallographisch bedingte Symmetrie $\bar{4}$. Die alternierenden BN-Bindungslängen betragen 1.402(10) und 1.456(11) Å. Molekül 4.1 besitzt eine deutlich längere BN-Ein-

fachbindung. Die Aufweitung der CNB- und CBN-Winkel wird auch hier ersichtlich, was auch auf Wechselwirkungen zwischen den sperrigen t-Butylgruppen und den Isothiocyanatgruppen zurückgeführt wird.

2.5 Röntgenstrukturanalyse von 1-tert.-Butyl-2,3-ditetramethyl-piperidino-azadiboriridin ⁵⁶⁾



2.5.1 Einleitung

Benzol ist der kleinste neutrale Carbocyclus mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen. Das Cyclopropeniumion als geladenes System wird durch starke Ionen-Lösungsmittel- oder Ionen-Gegenionen-Wechselwirkungen beeinflusst. Daher sind seit langem die neutralen isoelektronischen heterocyclischen Analogen dieser Dreiring-Kationen von Interesse. Das Azadiboriridin 5.1 ⁵⁷⁾ ist ein derartiger

2π -Heteroaromat. NMR-spektroskopische Befunde legen nahe, daß seine exocyclischen Bor-Substituenten zur Erhöhung der Elektronendichte an den B-Atomen nur wenig beitragen, dafür jedoch das freie Elektronenpaar des Ringstickstoffs in Anspruch genommen wird, in Übereinstimmung mit einem 2π -System. Aussagen über die Bindungsverhältnisse sollte die Röntgenstrukturanalyse von 5.1 liefern.

2.5.2 Kristall- und Molekülstruktur von 5.1

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu

$$a = 24.709(8), b = 11.444(3), c = 17.341(4) \text{ \AA}, \beta = 99.34(2), \\ V = 4838(2) \text{ \AA}^3, d_r = 1.03 \text{ g cm}^{-3}.$$

Abb. 5.1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 5.1.

Überraschendes Ergebnis der Strukturbestimmung ist, daß im Gegensatz zur Lösung die beiden tmp-Gruppen nicht mehr äquivalent sind. Eine weicht mit ihrer NC_2 -Ebene nur um 17.4° von der koplanaren Einstellung ab, während die andere um 77.6° zur BBN-Dreiringebene verdreht ist. Die NC_2 -Ebenen der beiden tmp-Gruppen schließen miteinander einen Winkel von 60.5° ein.

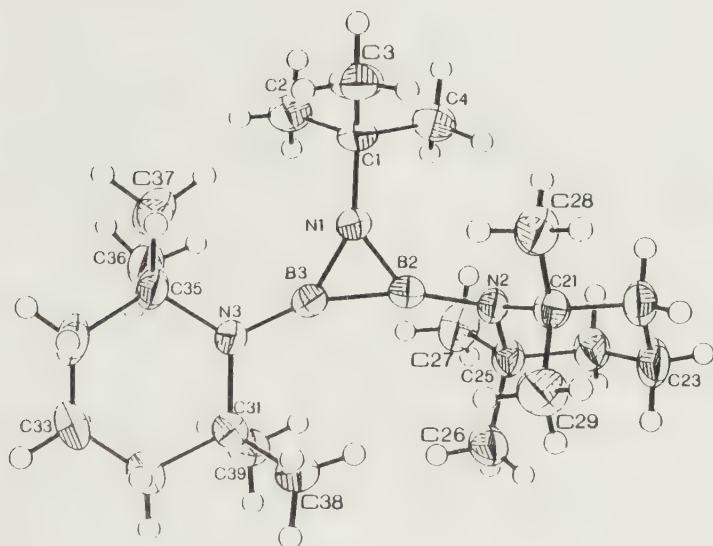


Abb. 5.1: ORTEP-Plot von 5.1

Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von 5.1

Bindungsabstände in Å

B2-B3	1.610(3)	N2-C21	1.487(2)
B2-N1	1.411(2)	N2-C25	1.498(2)
B2-N2	1.468(2)	N3-C31	1.515(2)
B3-N1	1.463(2)	N3-C35	1.504(2)
B3-N3	1.420(2)	C-C(^t Bu)	1.525-1.530(3)
N1-C1	1.502(2)	C-C(tmp)	1.503-1.542(2-3)

Tab. 5.1: Fortsetzung

Bindungswinkel in °

B3-B2-N1	57.5(1)	B3-N1-C1	152.8(1)
B3-B2-N2	165.6(2)	B2-N2-C21	117.0(1)
N1-B2-N2	136.9(2)	B2-N2-C25	115.2(1)
B2-B3-N1	54.4(1)	C21-N2-C25	118.6(1)
B2-B3-N3	160.0(2)	B3-N3-C31	114.7(1)
N1-B3-N3	145.6(2)	B3-N3-C35	122.5(1)
B2-N1-B3	68.1(1)	C31-N3-C35	120.2(1)
B2-N1-C1	138.9(1)		

Tab. 5.2: Interplanarwinkel (°) von 5.1

Ebene(1): N1B2B3	Ebene(3): C21N2C25
Ebene(2): N1B2B3C1	Ebene(4): C31N3C35

(1) - (3): 77.6° (1) - (4): 17.4° (3) - (4): 60.5°

Die endocyclischen BN-Bindungslängen unterscheiden sich signifikant, ebenso wie die BN-Bindungslängen zu den exocyclischen Aminogruppen. Die mit 1.411 Å kürzeste BN-Bindung befindet sich zwischen dem Ringstickstoff und dem B-Atom mit der stark verdrillten tmp-Gruppe. Nur geringfügig länger ist der BN-Abstand zum nahezu koplanaren tmp-Substituenten (1.420 Å). Um 0.04 Å übertreffen die beiden anderen BN-Bindungen (BN_{endo}: 1.463 Å, BN_{exo}: 1.468 Å) den B3N3-Abstand. Auch bei den NC-

Abständen der tmp-Gruppen setzt sich dieser Unterschied fort. Hier ist die NC-Bindung im verdrehten Ring (NC° : 1.493 Å) kürzer als die im koplanaren (NC° : 1.510 Å).

Die Winkelsummen betragen bei den Ringatomen und dem nahezu koplanaren N-Atom etwa 360° , was für sp^2 -Hybridisierung spricht. Die stärkste Abweichung davon ($360 - 351.7 = 8.3^\circ$) und demzufolge keine BN- π -Rückbindung zeigt das N-Atom der stark verdrehten tmp-Gruppe. Die unterschiedlichen BN-Bindungslängen im Ring belegen, daß im festen Zustand keine vollkommene Delokalisierung der π -Elektronendichte vorliegt. Der BB-Bindung kann jedoch ein geringer π -Bindungsanteil zugesprochen werden, denn der BB-Abstand ist mit 1.610 Å kürzer als die Summe der kovalenten Radien ($r = 1.76 \text{ Å}$). Er zählt zu den bisher kürzesten. B-B-Abstände für Diboran(4)-Derivate liegen im Bereich von 1.67 - 1.75 Å, wobei dieser Abstand in der Reihe $\text{B}_2\text{F}_4 > \text{B}_2(\text{NR}_2)_4 > \text{B}_2(\text{OR})_4 > \text{B}_2\text{Cl}_4$ ⁵⁸⁾ zunimmt.

2.5.3 Diskussion

Durch die von Budzellaar und Schleyer⁵⁹⁾ ausgeführten ab initio-Rechnungen an den Heterocyclen Azadiboriridin und Diaminoazadiboridin ist ein Vergleich von Theorie und Experiment möglich.

Abb. 5.2 zeigt die wichtigsten berechneten geometrischen Parameter diaminsubstituierter B_2N -Ringe.

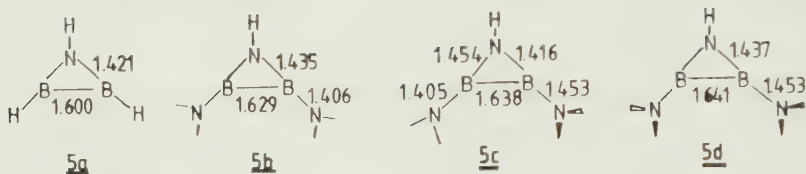


Abb. 5.2: Berechnete Bindungslängen an B_2N -Ringen

Im Heteroaromaten-Grundkörper 5a beträgt die BB -Bindung 1.600 Å. Aus einem Vergleich mit einer BB -Wechselwirkung im planaren Diboran (BB : 1.76 Å⁶⁰) und dem dreigliedrigen Ring B_3N (BB : 1.66 Å⁶¹) wird deutlich, daß 2/3 der Bindungsverkürzung aus Ringkontraktion herrühren und nur 0.06 Å einer schwachen BB - π -Wechselwirkung zugeschrieben werden kann⁵⁹). Die BN -Bindung ist kürzer als im planaren $\text{HN}(\text{BH}_2)_2$ (BN : 1.44 Å⁶²), aber auch hier kann der Unterschied auf die Ringkontraktion zurückgehen. Eine Energieanalyse liefert eine "aromatische" cyclische Delokalisierungsenergie von 6.2 kcal/mol. Die totale Delokalisierungsenergie von über 50 kcal/mol ist jedoch größer als die der Borirene. Die theoretischen Untersuchungen am Diaminoderivat von 5a zeigen, daß die stabilste Konformation die allplanare 5b ist. 5c und 5d besitzen einen um 18.1 bzw. 37.2 kcal/mol höheren Energieinhalt. Die BN -Rotationsbarriere beträgt 18.1 kcal/mol und ist damit nicht sehr ausgeprägt. In 5b und 5c schwächen die koplanaren Aminogruppen die Ringdelokalisierung, wie aus den BN -Bindungslängen hervorgeht. Die alternierenden Bindungen in 5c

weisen auf eine Struktur mit lokalisierten BN- π -Bindungen hin, analog dem Methylencyclopropan⁶³⁾. Die gesamte Delokalisierungsenergie von 84.5 kcal/mol ist viel größer als die zweier isolierter BN- π -Bindungen (68 kcal/mol)⁵⁹⁾.

Die berechnete Geometrie für 5c stimmt gut mit der experimentell bestimmten Struktur von 5.1 überein (Abb. 5.3).

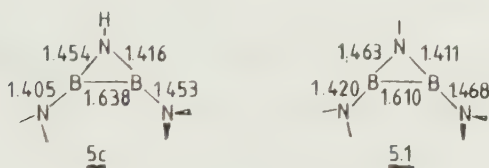


Abb. 5.3: Vergleich von 5.1 und 5c

Beide Strukturen zeigen alternierende BN-Bindungen und weisen damit auf lokalisierte BN- π -Bindungen hin. Die deutliche Verkürzung der BB-Bindung in 5.1 liegt im Bereich von 5a. Der BB-Bindung muß demnach geringer π -Anteil zugesprochen werden.

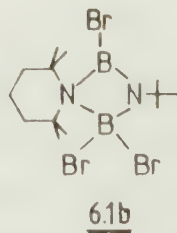
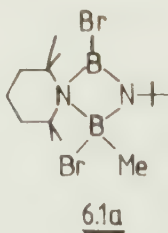
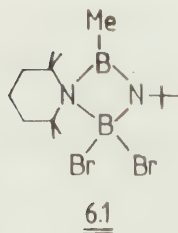
In 5.1 steht eine tmp-Gruppe nahezu koplanar zur BBN-Ebene, die andere stellt sich stark verdrillt dazu ein. Da die Berechnung eindeutig der allplanaren Einstellung den Vorzug geben, muß die beobachtete koplanare-perpendikuläre Anordnung in 5.1 auf sterische Effekte der tmp-Gruppen zurückgehen, die im festen Zustand "eingefroren" wird.

2.6 Kristall- und Molekülstrukturen von viergliedrigen Ringsystemen

2.6.1 Kristall- und Molekülstruktur von 2-*t*-Butyl-3,3-dibrom-1,5,5,9,9-pentamethyl-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan 6.1

2.6.1.1 Vorbemerkung

Die Addition von RBX_2 ($\text{R} = \text{Br}, \text{Me}, \text{X} = \text{Br}$) an $\text{tmpB} \equiv \text{NCMe}_3$ liefert cyclisch koordinierte Diborylamine^{64,65}. Die Struktur des BBr_3 -Addukts 6.1b wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt⁶⁵. Bei Verwendung von MeBBr_2 als lewisacidere Verbindung sind zwei Isomere denkbar, von denen nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur das Isomere 6.1 vorliegt⁶⁴. Die Röntgenstrukturanalyse sollte diese Aussage bestätigen.



2.6.1.2 Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung

6.1 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten wurden bestimmt zu

$$a = 13.538(5), b = 12.661(3), c = 10.790(5) \text{ \AA}, V = 1849 \text{ \AA}^3, \\ d_r = 1.46 \text{ g/cm}^3.$$

Abb. 6.1 zeigt die Molekülstruktur, Tab. 6.1 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

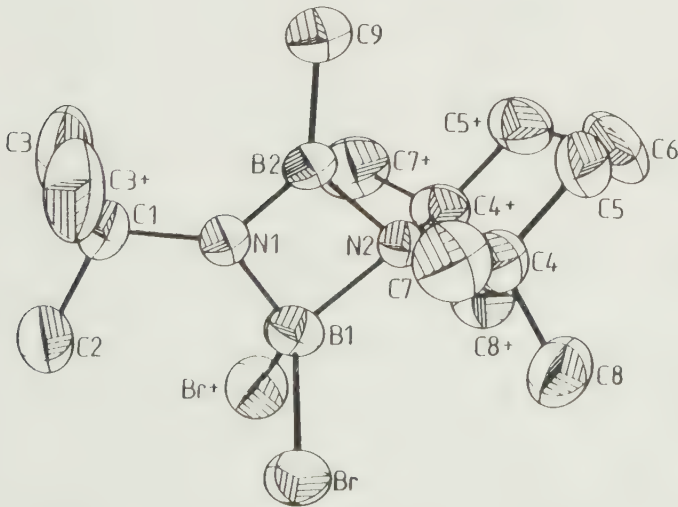


Abb. 6.1: ORTEP-Plot von 6.1

Tab. 6.1: Bindungsabstände und -winkel von 6.1

Bindungslängen in Å

Br-B1	2.058(4)	N2-C4	1.569(6)
B1-N1	1.478(9)	C1-C2	1.510(15)
B1-N2	1.713(9)	C1-C3	1.514(8)
B2-N1	1.375(9)	C4-C5	1.526(8)
B2-N2	1.573(9)	C4-C7	1.549(7)
B2-C9	1.592(10)	C4-C8	1.547(7)
N1-C1	1.472(9)	C5-C6	1.510(8)

Bindungswinkel in °

N1-B1-N2	88.6(4)	C4-N2-C4A	113.4(5)
Br-B1-BrA	100.7(3)	N1-C1-C2	110.8(6)
Br-B1-N1	116.4(3)	N1-C1-C3	108.7(4)
Br-B1-N2	118.0(3)	C2-C1-C3	109.3(4)
N1-B2-N2	98.4(5)	C3-C1-C3A	110.1(7)
N1-B2-C9	134.0(7)	N2-C4-C7	109.6(4)
N2-B2-C9	127.6(6)	N2-C4-C8	110.7(4)
B1-N1-B2	94.2(5)	N2-C4-C5	111.5(4)
B1-N1-C1	133.8(5)	C5-C4-C7	105.8(4)
B2-N1-C1	132.0(5)	C5-C4-C8	108.7(4)
B1-N2-B2	78.9(4)	C7-C4-C8	110.4(4)
B1-N2-C4	117.9(2)	C4-C5-C6	114.8(6)
B2-N2-C4	111.8(3)	C5-C6-C5A	108.5(7)

Der B₂N₂-Vierring ist planar. Alle Atome des Ringsystems liegen auf einer Spiegelebene, desgleichen das borgebundene C-Atom, zwei weitere C-Atome der t-Butylgruppe und der mittlere Methylenkohlenstoff des tmp-Rings, d.h. das Molekül besitzt

eine kristallographisch bedingte C_s -Symmetrie.

Die vier BN-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich. Der BN-Abstand zwischen den beiden dreifach koordinierten Atomen beträgt $1.375 \text{ \AA}$ und entspricht der für $(CH_3)_2NBrCl_2$ ermittelten (BN: $1.379 \text{ \AA}$)⁶⁶⁾. Er ist somit deutlich länger als die in 6.1b beobachtete entsprechende BN-Bindung ($1.340 \text{ \AA}$)⁶⁵⁾, die zur kürzesten bisher beobachteten BN-Bindung mit jeweils sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen zählt⁶⁷⁾. Die BN-Bindungslänge zwischen dreifach koordiniertem Bor und vierfach koordiniertem Stickstoff ist um $0.01 \text{ \AA}$ länger, als die zwischen vierfach koordiniertem Bor und trigonalem Stickstoff (1.573 bzw. $1.478 \text{ \AA}$). Die BN-Bindung zwischen den tetrakoordinierten Atomen gehört mit $1.713 \text{ \AA}$ zu den längsten der bisher bekannten⁶⁸⁾ und ist vergleichbar mit der in 6.1b ($1.719 \text{ \AA}$)⁶⁵⁾. Diese lange Bindung kann einerseits auf die Ringspannung, vor allem aber auf die sterische Wechselwirkung der BBr_2 -Gruppe mit den Methylgruppen des tmp-Liganden zurückgeführt werden (C7Br: 3.316 , C8Br: 3.350 , H73Br: 2.765 , H81Br: $2.874 \text{ \AA}$). Die erhebliche Ringspannung geht aus dem ungewöhnlich kleinen B1N2B2-Bindungswinkel von 78.9° hervor. Der Ringinnenwinkel am trigonalen Bor ist mit 98.4° größer als der am trigonalen Stickstoff mit 94.2° .

Zur planaren Vierringebene steht die CNC-Ebene des tmp-Rings senkrecht, ebenso die Br_2B -Ebene. Beide Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 75° (Tab. 6.2). Der intramolekulare BB-Abstand beträgt $2.144 \text{ \AA}$, der entsprechende NN-Abstand $2.191 \text{ \AA}$.

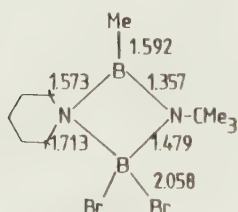
Tab. 6.2: Interplanarwinkel von 6.1

Ebene(1): B1N1B2N2

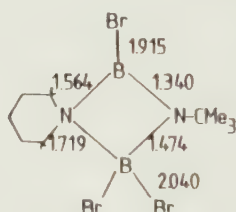
Ebene(2): N2C4C4*

Ebene(3): BBrBr*

(1) - (2): 90.0° (1) - (3): 90.0° (2) - (3): 105.8°



6.1



6.1b

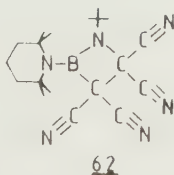
Abb. 6.2: Vergleich der Bindungsparameter von 6.1 und 6.1b

Die Kristallstruktur von 6.1 wird durch van der Waals-Kontakte der Methyl- und Methylengruppen mit den Br-Atomen bestimmt ($d_{\text{BrH61}}: 3.141 \text{ \AA}$, $d_{\text{BrH82}}: 3.131 \text{ \AA}$, $d_{\text{v.d.W}}: 3.15 \text{ \AA}$) und durch van der Waals-Kontakte der Methylengruppe des Sechsrings mit den Methylgruppen der t-Buthylgruppe ($d_{\text{H61H32}}: 2.142 \text{ \AA}$, $d_{\text{v.d.W}}: 2.4 \text{ \AA}$).

2.6.2 Kristall- und Molekülstruktur von 1-tert.-Butyl-2-tmp- 3,3,4,4-tetracyan-1,2-azaboretidin 6.2

2.6.2.1 Vorbemerkung

Die (2+2)-Cycloaddition von tmp-B $\equiv$ N-CMe₃ mit Tetracyanoethylen führt zum Azaboretidin 6.2⁶⁹⁾. Mit NMR-spektroskopischen Daten konnte die Struktur dieses BNC₂-Vierringsystems nicht eindeutig belegt werden, denn seine ¹¹B-Resonanz liegt bei erstaunlich hohem Feld, einem Trisaminoboran entsprechend. ¹³C-NMR-spektroskopische Daten schließen diese Möglichkeit jedoch aus. Zur eindeutigen Klärung der Molekülstruktur diente eine Röntgenstrukturanalyse.



2.6.2.2 Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung von 6.2

Das Cycloaddukt 6.2 kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Als Zellkonstanten wurden folgende Werte ermittelt

$$a = 8.520(4), b = 10.221(4), c = 13.014(5) \text{ \AA}, \alpha = 95.35(3)^\circ, \\ \beta = 99.01(3)^\circ, \gamma = 108.63(3)^\circ, V = 1048 \text{ \AA}^3, d_r = 1.10 \text{ g/cm}^3.$$

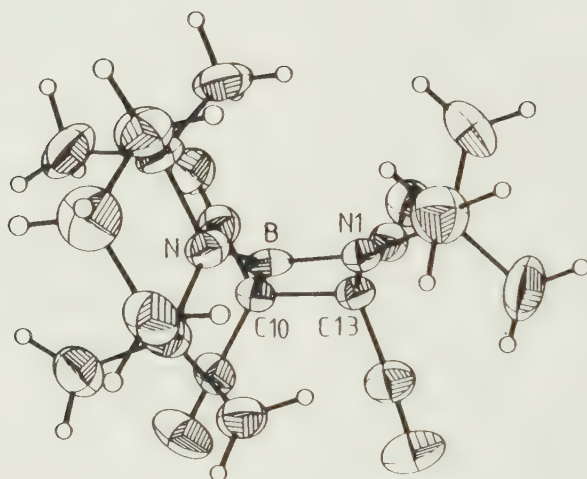


Abb. 6.3: ORTEP-Plot von 6.2

Abb. 6.3 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, in Tab. 6.3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgelistet.

Besonders bemerkenswert ist der sehr lange BC-Abstand von $1.714 \text{ \AA}$, der um $0.1 \text{ \AA}$ größer ist als der berechnete BC-Einfachbindungsabstand von $1.61 \text{ \AA}$. Hingegen entsprechen die NC-Bindungslänge (NC: $1.472 \text{ \AA}$) und der CC-Abstand (CC: $1.581 \text{ \AA}$) des Vierrings deutlich Einfachbindungen. Als Folge des langen BC-Abstandes verkürzt sich die CC-Bindung zur CN-Gruppe am C10 ($\overline{CC}$: $1.460 \text{ \AA}$) um $0.025 \text{ \AA}$ im Vergleich zur N-benachbarten CC-Bindung ($\overline{CC}$: $1.485 \text{ \AA}$).

Die CN-Abstände der Cyanogruppen tragen deutlich Dreifachbindungscharakter ($\overline{\text{CN}}$: 1.146 Å), die NCC-Winkel sind nahezu 180°. Der exo- und endocyclische BN-Abstand ist innerhalb der Fehlergrenze gleich ($\overline{\text{BN}}$: 1.413 Å) und liegt im für dreifach koordiniertes Bor typischen Bereich. Die beiden trigonalen Ringatome B und N sind sp^2 -hybridisiert, dies geht aus der Winkelsumme von 360° hervor.

Der lange BC-Abstand kann auf erhebliche Ringspannung zurückgeführt werden, der kleine BC10C13-Ringinnenwinkel von nur 81.8° zeigt dies, im Vergleich zum C10C13N1-Winkel von 91.9°. Der trigonale Stickstoff paßt seinen Ringinnenwinkel mit 96.9° am wenigsten an, während am B-Atom der C10BN1-Winkel mit 88.6° auch unter 90° liegt. Eine Folge davon ist eine Aufweitung der Winkel zu den Substituenten.

Tab. 6.3: Bindungsabstände und -winkel von 6.2

Bindungsabstände in Å

B-N1	1.414(3)	C11-N11	1.152(3)
B-C10	1.714(3)	C12-N12	1.141(3)
N1-C13	1.472(3)	C14-N14	1.145(3)
C10-C13	1.581(3)	C15-N15	1.141(3)
B-N	1.411(3)	C1-C2	1.528(3)
N-C1/C5	1.509/7(2/3)	C2-C3	1.528(4)
N1-C20	1.502(3)	C4-C5	1.530(4)
C10-C11	1.464(3)	C3-C4	1.517(3)
C10-C12	1.455(3)	C1-C6/7	1.535/2(3/4)
C13-C14	1.480(3)	C5-C8/9	1.523/38(3/4)
C13-C15	1.489(3)		

Tab. 6.3: Fortsetzung

Bindungswinkel in °

C10-B-N1	88.6(1)	C12-C10-C13	117.7(2)
N-B-N1	138.8(2)	N1-C13-C10	91.9(1)
N-B-C10	132.6(2)	N1-C13-C14	116.4(2)
C13-N1-B	96.9(2)	N1-C13-C15	112.8(2)
B-N1-C20	138.6(2)	C10-C13-C14	114.4(2)
C13-N1-C20	124.5(1)	C10-C13-C15	110.6(1)
B-C10-C11	109.1(2)	C14-C10-C15	109.8(2)
B-C10-C12	122.3(1)	N11-C11-C10	175.8(2)
B-C10-C13	81.8(2)	N12-C12-C10	177.8(2)
C11-C10-C12	110.4(2)	N14-C14-C13	177.5(2)
C11-C10-C13	112.7(1)	N15-C15-C13	176.9(2)

Tab. 6.4: Interplanarwinkel von 6.2

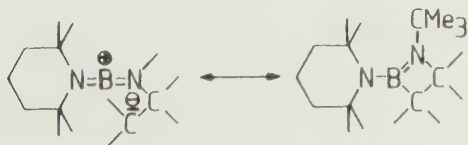
Ebene(1): BN1C10	Ebene(5): BN1C10C13
Ebene(2): C10C13N1	Ebene(6): NC1C5
Ebene(3): BN1C13	Ebene(7): C10C11N11C12N12
Ebene(4): BC10C13	Ebene(8): C13C14N14C15N15

(1) - (2): 10.1°	(3) - (4): 10.1°	(5) - (6): 82.2°
(5) - (7): 86.2°	(5) - (8): 90.3°	(7) - (8): 90.9°

Der Vierring weist eine schwache Faltung auf (vgl. Daten in Tab. 6.4). Der Dachwinkel zwischen der CBN- und der CCN-Ebene beträgt wie der zwischen der BNC- und BCC-Ebene 10.1°. Legt man durch den Vierring eine Ebene, so stehen die beiden Ebenen, die von den (NC)₂C-Gruppen aufgespannt werden, dazu nahezu senkrecht. Miteinander schließen sie einen Winkel von 90.9° ein.

Die C_2N -Ebene der tmp-Gruppe ist um 82.8° zur Vierringebene verdrillt.

Deshalb liegt keine π -Wechselwirkung zwischen dem exocyclischen N-Atom und dem Ring-B-Atom vor. Die Koordination an diesem N-Atom ist schwach pyramidal, wie die Winkelsumme von 358.3° belegt. Während die BN-Bindung im Ring ($1.414 \text{ \AA}$) dem Erwartungswert entspricht, ist die exocyclische BN-Bindung mit $1.411 \text{ \AA}$ unerwartet kurz. Dies zeigt ein Vergleich mit dem Azadiboriridin 5.1, das eine lange exocyclische BN-Bindung ($1.468 \text{ \AA}$) zur verdrillten tmp-Gruppe aufweist, die BN- π -Bindung mit hoher Doppelbindungsordnung zur nahezu koplanaren tmp-Gruppe beträgt dagegen $1.420 \text{ \AA}$. Die sehr kurze BN-Bindung in 6.2 ist vor allem deshalb überraschend, weil es wegen der Verdrillung des Substituenten nicht möglich ist, eine π -Bindung dadurch zu formulieren, daß man das freie Elektronenpaar des sp^2 -hybridisierten N-Atoms am freien p_z -Orbital des ebenfalls sp^2 -hybridisierten Bors anteilig werden läßt. Man ist vielmehr gezwungen, eine Grenzstruktur zu postulieren, die eine π -Wechselwirkung mit sp -hybridisiertem B(+)-Atom in einer allenanalogen Struktur berücksichtigt. Dafür spricht der NBN1-Winkel von 139° und die sehr lange BC-Bindung, die mehr koordinativen Charakter hat.



2.6.3 Kristall- und Molekülstruktur von 1;3'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-dispiro[fluoren-9.2'-(1',3'-diboretan)-4',9''-fluoren] 6.3

2.6.3.1 Vorbemerkung

Bei den Untersuchungen zum Aufbau von Methylenboran-Systemen variierte B. Glaser die Aminoreste am Bor⁷⁰⁾, um den Einfluß sterischer Faktoren auf die kinetische Stabilität der Fluorenylidenborane festzustellen. Im Gegensatz zum Tetramethylpiperidino-9-fluorenylidenboran ist das Bis(trimethylsilyl)amino-Derivat nicht mehr monomer faßbar. Man erhält dessen Dimerisierungsprodukt, das Diboretan 6.3⁷⁰⁾. Die Struktur dieser Verbindung sollte röntgenographisch untersucht werden, zum einen, um die Ringkonformation zu ermitteln, zum anderen, um die Molekülparameter mit jenen der monomeren Verbindung $\text{tmpB}=\text{CR}_2$ vergleichen zu können.



2.6.3.2 Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 6.3

Das Diboretan 6.3 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten lauten

$a = 10.397(3)$, $b = 10.715(4)$, $c = 18.557(6)$ Å, $\alpha = 88.75(3)^\circ$,
 $\beta = 88.54(2)^\circ$, $\gamma = 76.07(2)^\circ$, $V = 2006$ Å³, $d_r = 1.11$ g/cm³.

Abb. 6.4 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, Tab. 6.5 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

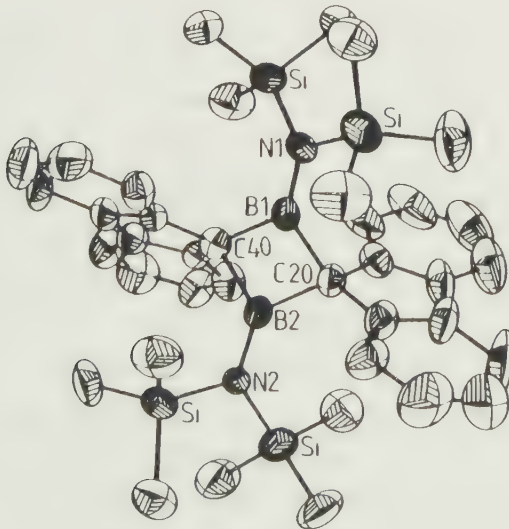


Abb. 6.4: ORTEP-Plot von 6.3

Tab. 6.5: Bindungsabstände und -winkel von 6.3

Bindungslängen in Å

B1-C20	1.665(6)	N3-Si3	1.781(4)
B1-C40	1.615(6)	N3-Si4	1.781(4)
B3-C20	1.629(6)	C20-C21	1.486(6)
B3-C40	1.628(6)	C20-C32	1.522(7)
B1-N1	1.414(6)	C40-C41	1.532(7)
B3-N3	1.423(6)	C40-C52	1.530(7)
N1-Si1	1.784(4)	C-C(Fluoren)	1.309-1.455
N1-Si2	1.778(4)	Si-C	1.839-1.872

Bindungswinkel in °

C20-B1-C40	97.6(3)	B1-C40-B3	80.6(3)
C20-B1-N1	132.0(4)	C41-C40-C52	101.8(3)
N1-B1-C40	130.0(4)	Si1-N1-Si2	118.6(2)
C20-B3-C40	98.5(3)	Si2-N1-B1	121.1(3)
C20-B3-N3	128.6(4)	Si1-N1-B1	119.9(3)
N3-B3-C40	132.8(4)	Si3-N3-Si4	118.8(2)
B1-C20-B3	79.1(3)	Si3-N3-B3	120.1(3)
C21-C20-C32	103.1(3)	Si4-N3-B3	120.8(3)

Danach enthält der B_2C_2 -Vierring ein Bor-Atom mit nahezu identischen BC-Abständen ($\overline{BC}$: 1.628 Å), während das andere Bor-Atom einen kürzeren (1.615 Å) und einen auffallend langen BC-Abstand von 1.665 Å aufweist. Als Folge davon verkürzt sich im betreffenden Fluorenfünfring ein CC-Abstand von 1.531 Å auf 1.486 Å. Der ungewöhnlich lange Abstand geht wohl hauptsächlich auf sterische Wechselwirkungen der $N(SiMe_3)_2$ -Liganden mit den Fluoren-

resten zurück. Auf eine beachtliche Ringspannung weisen die ungewöhnlich kleinen BCB-Ringinnenwinkel von 79.1° und 80.6° hin. So ist es auch nicht erstaunlich, daß die CCC-Winkel im Fluorenfünfring (am C20 und C40) nur 103.1° bzw. 101.8° betragen. Die Ringinnenwinkel an den sp^2 -hybridisierten B-Atomen (Winkelsumme 359.6° und 359.9°) sind mit 97.6° und 98.5° vergleichsweise groß.

Die relativ langen BC-Abstände signalisieren Einfachbindungscharakter, elektronische Absättigung erhält das B-Atom durch den Aminosubstituenten. Dies zeigt die durchschnittliche BN-Bindungslänge von $1.418 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, die mit den BN-Abständen in Monoaminoborane R_2BNR_2 übereinstimmen^{51,52}).

Die in Tab. 6.6 angegebenen Interplanarwinkel belegen das Vorliegen eines leicht gefalteten Vierrings. Der Dachwinkel zwischen den BCB-Ebenen beträgt 20.1° , der zwischen den BCC-Ebenen 23.6° . Die Fluorenylreste sind um 44.1° gegeneinander verdreht und schließen mit einer durch den Vierring gehenden Ebene Winkel von 68.7° bzw. 67.4° ein. Die beiden Ebenen, die von den Si_2N -Gruppen aufgespannt werden, stehen zueinander nahezu senkrecht (84.8°) und zum Vierring um 40.1° und 44.7° verdreht. Mit den Fluorenebenen schließen sie Winkel von 68° bzw. 80° ein und verringern so die auftretenden Abstoßungseffekte.

Tab. 6.6: Interplanarwinkel von 6.3

Ebene(1): B1C20C40	Ebene(6): C20C21C26C27C32
Ebene(2): B3C20C40	Ebene(7): C40C41C46C47C52
Ebene(3): B1C20B3	Ebene(8): N1Si1Si2
Ebene(4): B1C40B3	Ebene(9): N2Si3Si4
Ebene(5): B1B3C20C40	

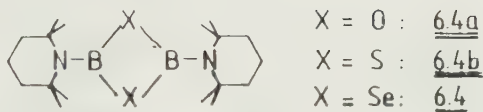
(1) - (2): 23.6°	(3) - (4): 20.1°	(5) - (6): 111.3°
(5) - (7): 67.4°	(5) - (8): 44.7°	(1) - (8): 43.8°
(5) - (9): 40.1°	(2) - (9): 39.2°	(6) - (7): 44.1°
(8) - (9): 84.8°	(6) - (8): 100.7°	(6) - (9): 111.2°
(7) - (8): 67.2°	(7) - (9): 80.0°	

2.6.4 Kristall- und Molekülstruktur von 2,4-Bis(tetramethyl- piperidino)-1,3,2,4-diselenadiboretan 6.4

2.6.4.1 Vorbemerkung

Eine (2+2)-Cycloaddition von Dichalcogenkohlenstoffen mit dem Aminoiminoboran tmp-B $\equiv$ NCMe₃ und anschließende Thermolyse oder Photolyse führt zu Dichalcogendiboretanen⁷¹⁾. Strukturell untersucht wurden sowohl die Sauerstoff-⁷²⁾ als auch Schwefelverbindung⁷¹⁾, die Röntgenstrukturanalyse der Selenverbindung sollte den Einfluß der Ringglieder X auf die Ringgeometrie

und die BN-Bindung ergänzen.



2.6.4.2 Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung

Die Verbindung 6.4 kristallisiert isotyp zu 6.4a und 6.4b monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Folgende Zellkonstanten wurden ermittelt

$$a = 8.773(3), b = 11.326(4), c = 11.379(4) \text{ \AA}, \beta = 103.78(3)^\circ, \\ V = 1098 \text{ \AA}^3, d_r = 1.39 \text{ g/cm}^3.$$

Die Molekülstruktur zeigt Abb. 6.5. Wie die Chalcogendiborethane 6.4a und 6.4b besitzt auch 6.4 ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum und damit die Symmetrie der Punktgruppe C_i . Das Vierringsystem ist planar, die BNC1C5-Atome liegen nahezu koplanar zur Ringebene (Tab. 6.7)

Tab. 6.7: Interplanarwinkel von 6.4

Ebene(1): BSeB*Se*

Ebene(2): BNC1C5

(1) - (2): 4.9°

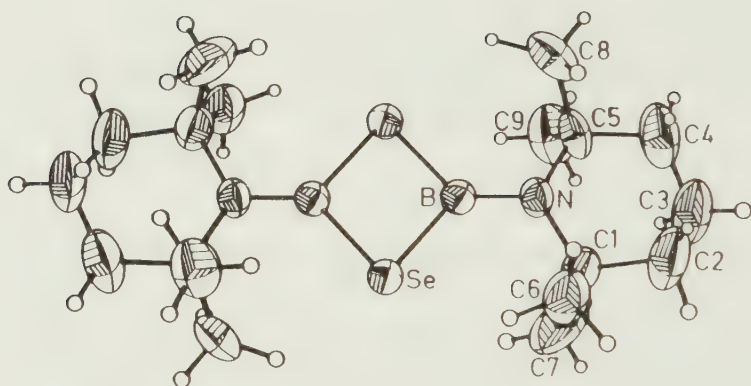


Abb. 6.5: ORTEP-Plot von 6.4

Tab. 6.8: Bindungslängen und -winkel von 6.4

Bindungslängen in Å

B-Se	1.993(4)	C2-C3	1.471(9)
B-Se*	1.984(5)	C3-C4	1.506(8)
B-N	1.401(5)	C4-C5	1.536(6)
N-C1	1.531(5)	C1-C6/7	1.542/17(6/7)
N-C5	1.514(5)	C5-C8/9	1.558/01(7/6)
C1-C2	1.543(7)		

Tab. 6.8: Fortsetzung

Bindungswinkel in °

Se-B-Se*	98.3(2)	B-N-C1	119.2(3)
Se-B-N	130.6(3)	B-N-C5	119.7(3)
Se*-B-N	131.0(3)	C1-N-C5	120.3(3)
B-Se-B*	81.7(2)		

Tab. 6.8 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die beiden BSe-Abstände im Molekül sind innerhalb der Fehlergrenze gleich ($\overline{\text{BSe}}$: 1.989 Å). Die mit Elektronenbeugung ermittelte BSe-Bindungslänge in $\text{B}(\text{SeMe})_3$ beträgt 1.936 Å⁷³⁾, als Normalwert für die $\text{B}(\text{sp}^2)\text{Se}$ -Bindung gilt 1.92 - 1.95 Å⁷⁴⁾. Im Vergleich dazu ist der BSe-Abstand in 6.4 relativ lang. Dies sollte zum einen auf die Ringspannung zurückzuführen sein, die aus dem BSeB*-Ringinnenwinkel von 82° hervorgeht, zum anderen auf die elektronische Absättigung der Bor-Atome durch den Aminosubstituenten, worauf der kurze BN-Abstand (1.401 Å)^{51,52,75)} hinweist. Die erhöhte Elektronendichte am Bor führt somit zu einer schwächeren Bindung mit dem Se. Die Winkelsumme am Bor beträgt nahezu 360° (359.2°).

2.6.4.3 Vergleich der Dichalcogendiboretane

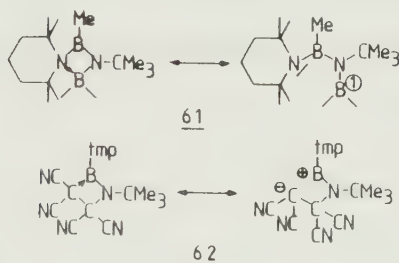
Alle drei Moleküle weisen ein planares Ringsystem auf, die NC1C5-Atome stellen sich nahezu koplanar ein. Die BN-Abstände zeigen eine nur geringfügige Aufweitung in der Reihe $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$

(1.395(4) < 1.399(3) < 1.401(5) Å) und müssen innerhalb der Fehlergrenze als gleich angesehen werden. Überraschend ist jedoch, daß trotz unterschiedlicher BX-Bindungslängen die Ringinnenwinkel nahezu identisch sind (in der Reihe O, S, Se: BXB : 97.5, 98.5, 98.3°; BXB : 82.5, 81.5, 81.7°). Die BX-Bindungen sind durchwegs länger, als für neutrale Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 3 erwartet wird^{74,76,77}). Dies muß zum einen dem sperrigen tmp-Rest zugeschrieben werden, der eine Verengung des Ringinnenwinkels am Bor bewirkt und das B-Atom elektronisch gut absättigt, was zu einer Schwächung der BX-Bindung führt. Andererseits bedeutet ein spitzer Winkel am Atom X und ein langer BX-Abstand, daß die intramolekularen $\text{X}\cdots\text{X}$ -Abstände vergrößert werden und so eine geringere Wechselwirkung zwischen den im Vergleich zum Bor elektronegativeren Atomen stattfindet (Kovalente Radien: O: 0.74, S: 1.04, Se: 1.17 Å; $\text{O}\cdots\text{O}$: 2.13, $\text{S}\cdots\text{S}$: 2.82, $\text{Se}\cdots\text{Se}$: 3.01 Å)

2.6.5 Diskussion der viergliedrigen Ringsysteme

Die Strukturelemente der Vierringe in 6.1 und 6.2 sind isoelektronisch. Die endocyclischen BN-Bindungen beider Verbindungen weisen deutlichen Doppelbindungscharakter auf, während die BN-Bindung vom trigonalen Bor zum tetraedrischen N-Atom in 6.1 einer Einfachbindung entspricht, ebenso wie die CC-Bindung in 6.2. Die BN-Bindung der beiden tetraedrischen Atome in

6.1 und die BC-Bindung in 6.2 sind gleich lang. Beide Verbindungen können demnach auch als cyclische Addukte aufgefaßt werden, 6.1 als Diborylamin-Addukt, 6.2 als Addukt eines Carbanions mit einem Bor(1+)-Kation.



In 6.1 stellt eine Aminogruppe ihr freies Elektronenpaar dem dreifach koordinierten B-Atom 1 zur Verfügung, in 6.2 sättigt ein Carbanion ein zweifach koordiniertes B(1+)-Kation ab. Die geringste Verengung des Ringinnenwinkels erleidet das dreifach koordinierte Bor, welches der koordinativen Bindung gegenüber liegt, während in beiden Fällen der Winkel am stärksten am vierfach koordinierten Atom verengt ist, welches sein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellt. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß der Angriff am Aminoiminoboran sowohl durch Lewisäuren, als auch durch Olefine primär am Stickstoff stattfindet.

Dem Vergleich von 6.3 und 6.4 muß noch eine weitere Verbindung, das dimere Aminoiminoboran 6.5⁶⁴⁾ zugefügt werden. Die

Verbindungen stellen Dimere der B-X-Doppelbindungen dar, wobei X = CR₂, NR und Chalcogen ist.

Die exocyclische BN-Bindungslänge nimmt in der Reihe X = NR > CR₂ > Chal. ab (Tab. 6.9), das heißt die BN-Bindungsstärke nimmt zu. In dieser Reihe verringern sich auch die Interplanarwinkel, die zwischen der Vierringebene und der NR₂-Ebene des Aminoliganden liegen.

Tab. 6.9: Vergleich der Dimeren 6.3 - 6.5

	$[\text{tmp-B-N}(\text{C}(\text{Me})_3)_2]$	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N=B-C}']_2$	$[\text{tmp-B-O}]_2$	$[\text{tmp-B-Se}]_2$
	<u>6.5</u> ⁶⁴⁾	<u>6.3</u>	<u>6.4a</u> ⁷²⁾	<u>6.4</u>
	X = NR	X = CR ₂	X = Chal	
B-N _{exo} (Å)	1.465(3)	1.418	1.395	1.401
Interplanar- winkel ^{a)}	90°	40.1/44.7°	4.8°	4.9°
B-X (Å)	1.466(3)	1.615-1.665	1.415	1.989
BXB (°)	86.6(2)	79.1/80.6	82.5	81.7
B...B (Å)	2.133	2.098	1.866	2.601

a) Interplanarwinkel zwischen der Vierringebene und der Ebene der NC₂- bzw. NSi₂-Atome der Aminoliganden

Die beste elektronische Absättigung erhält das B-Atom in 6.5, wo es jeweils von drei N-Atomen umgeben ist. Die exocyclische BN-Bindungslänge entspricht den beiden endocyclischen. Sehr viel stärkere Absättigung benötigt das Bor in 6.3 und 6.4(a), deren BX-Bindungslängen vergleichsweise lang sind. Die BC-Bindung bei neutralen Verbindungen des Bors der Koordinations-

zahl 3 variiert zwischen 1.568 und 1.589 Å⁷⁸⁾, die B-O-Bindung zwischen 1.33 und 1.38 Å⁷⁶⁾, für die B-Se-Bindung ermittelten Krebs et. al. einen Wert von 1.92 - 1.95 Å⁷⁴⁾. Die Chalcogene tragen demnach nur wenig zu einer (pp)π-Rückbindung bei.

Bei allen Verbindungen sind die BXB-Winkel die spitzen, während die Winkel am Bor größer 90° sind. In diesen Vierringsystemen kommen sich die beiden Bor-Atome sehr nahe (Ausnahme 6.4). In 6.4a übertrifft der B...B-Abstand die in Diboran(4)-Derivaten ermittelten Werte nur um 5 - 10 %^{58,72)}.

2.7 Kristall- und Molekülstrukturen zweier Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 2

2.7.1 Vorbemerkung

In jüngster Zeit galt das Interesse in der Borchemie besonders Molekülen mit niedriger Koordinationszahl und ungewöhnlichen Mehrfachbindungssystemen. So gelang es, Iminoborane darzustellen und strukturell zu charakterisieren^{64,79)}. Der erste Vertreter mit Bor der Koordinationszahl 2, der röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde, war ein Salz mit dem Kation $[\text{tmpBNMe}_2]^+{}^{6b,80)}$. Da dessen BN-Bindungslängen wegen mangelnder Kristallqualität nur ungenau bestimmt werden konnten, sollten weitere Salze mit dieser Methode untersucht werden⁸¹⁾.

B. Glaser gelang erstmals die Darstellung eines Methylenboransystems^{70,82)}, für dessen BC-Bindung eine Doppelbindung zu fordern war, deren Länge es zu bestimmen galt. Ausserdem sollte nachgewiesen werden, daß die Verbindung nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand dikoordiniertes Bor enthält.

2.7.2 Kristall- und Molekülstruktur von Bis(tert.butyl-benzyl-amino)bor(1+)-tetrachloro-aluminat 7.1

Das Salz 7.1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten lauten

$a = 10.250(3)$, $b = 23.292(9)$, $c = 11.984(3)$ Å, $\beta = 104.17(2)^\circ$,
 $V = 2774(1)$ Å³, $d_r = 1.20$ gcm⁻³.

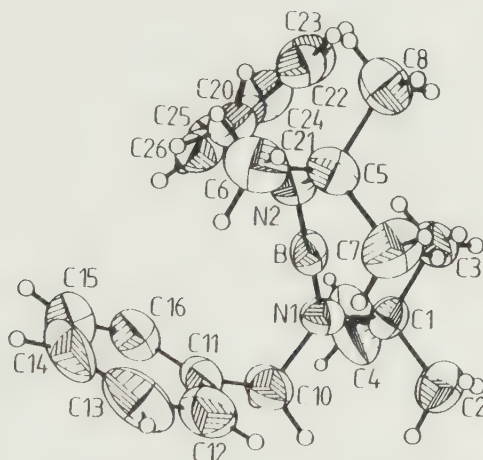


Abb. 7.1: ORTEP-Plot von 7.1

Abb. 7.1 zeigt einen ORTEP-Plot des Salzes. Erwartungsgemäß findet man im Kristall diskrete $[(tBuBenzN)_2B]^+$ -Kationen und $AlCl_4^-$ -Anionen. Wie aus Tab. 7.1 hervorgeht, sind drei AlCl-Bindungslängen gleich ($\overline{AlCl}$: 2.123 Å), während die vierte AlCl-Bindung etwas aufgeweitet ist ($\overline{AlCl}$: 2.136 Å). Aus den Winkeln geht hervor, daß Al tetraedrisch umgeben ist. Wechselwirkungen eines der Cl-Atome mit dem Bor-Atom des Kations sind auszuschließen. Die kürzesten Kontaktabstände zu den Cl-Atomen findet man für H-Atome (≥ 3.025 Å). Der kationische Teil des Salzes weist gleiche BN-Bindungsabstände auf ($\overline{BN}$:

Tab. 7.1: Bindungslängen und -winkel von 7.1

Bindungslängen in Å

Al-C11	2.123(2)	N1-C10	1.497(5)
Al-C12	2.119(1)	N2-C5	1.520(4)
Al-C13	2.123(2)	N2-C20	1.501(4)
Al-C14	2.136(2)	C10-C11	1.497(6)
B-N1	1.331(5)	C20-C21	1.507(4)
B-N2	1.334(5)	C-C(t.Bu)	1.505(7)-1.526(5)
N1-C1	1.508(5)	C-C(Phenyl)	1.347(7)-1.396(6)

Bindungswinkel in °

C11-Al-C12	108.7(1)	B-N1-C1	122.7(3)
C11-Al-C13	110.0(1)	B-N1-C10	118.4(3)
C11-Al-C14	109.6(1)	C1-N1-C10	118.9(3)
C12-Al-C13	110.2(1)	B-N2-C5	122.4(3)
C12-Al-C14	109.4(1)	B-N2-C20	119.4(2)
C13-Al-C14	109.0(1)	C5-N2-C20	117.9(2)
N1-B-N2	179.5(4)	N1-C10-C11	111.6(3)
		N2-C20-C21	112.0(3)

Tab. 7.2: Interplanarwinkel von 7.1

Ebene(1): N1C1C10-

Ebene(2): N2C5C20

Ebene(3): C11C12C13C14C15C16

Ebene(4): C21C22C23C24C25C26

(1) - (2): 86.4°	(1) - (3): 43.4°	(1) - (4): 94.1°
(2) - (3): 84.1°	(2) - (4): 53.3°	(3) - (4): 88.8°

1.332 Å), die zu den kürzesten bisher beobachteten BN-Bindungen gehören und damit "echten" Doppelbindungen entsprechen. Die lineare Anordnung der NBN-Einheit geht aus einem NBN-Bindungswinkel von 179.5° hervor. Beide N-Atome sind planar von zwei C-Atomen und einem B-Atom umgeben (Winkelsumme 360° bzw. 359.7°). Demnach liegen die N-Atome sp^2 -hybridisiert und das Bor-Atom sp -hybridisiert vor. Die C_2N -Gruppen stehen nahezu orthogonal zueinander (86.4°). Damit ist das Kation isostrukturell mit Allenen.

Die CNB-Winkel sind mit 122.6° zur tert.-Butylgruppe etwas aufgeweitet, folglich sind die Winkel zur Benzylgruppe verkleinert. Die NC- und CC-Abstände liegen im Erwartungsbereich.

Wie gut das Bor-Atom gegen nucleophile Angriffe abgeschirmt ist, geht aus Tab. 7.2 hervor. Die beiden Phenylringe stehen nahezu senkrecht zueinander (Interplanarwinkel 88.8°), und ordnen sich so an, daß die Ebene C11-C16 mit der C1N1C10-Ebene einen Winkel von 43.4° bildet, aber zur C5N2C20-Ebene mit 84.1° nahezu senkrecht steht. Die entsprechenden Winkel für die Phenylgruppe C21-C26 zur C5N2C20- bzw. C1N1C10-Ebene betragen 53.3° und 94.1° . Somit entspricht die Symmetrie des Kations im Kristall annähernd der Punktgruppe C_2 .

2.7.3 Kristall- und Molekülstruktur von (9-Fluorenyliden)tetramethylpiperidinoboran 7.2

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Zellkonstanten ergaben sich zu

$$a = 10.360(4), b = 12.530(7), c = 15.098(5) \text{ \AA}, \alpha = 77.82(4)^\circ \\ \beta = 82.57(3)^\circ, \gamma = 76.47(4)^\circ, V = 1856(1) \text{ \AA}^3, d_r = 1.13 \text{ g cm}^{-3}.$$

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß die Verbindung auch im festen Zustand monomer vorliegt.

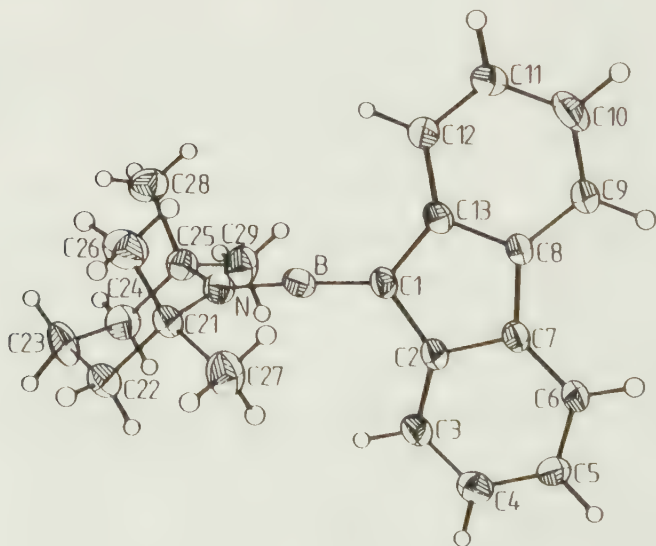


Abb. 7.2: ORTEP-Plot von 7.2

In Abbildung 7.2 ist ein ORTEP-Plot eines der beiden Moleküle dargestellt. Die BC- und BN-Abstände beider kristallographisch unabhängiger Moleküle können innerhalb der Standardabweichungen als gleich lang angesehen werden. Der BC-Abstand mit $1.422 \text{ \AA}$ ist der kürzeste bisher gemessene und zeigt im Vergleich zur berechneten B=C-Bindungslänge von $1.40 \text{ \AA}$, daß ein Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungssystem vorliegt. Erwartungsgemäß liegt er deutlich unter dem Wert von $1.47 \text{ \AA}$ für das Borabenzol-Pyridin-Addukt⁸³⁾. Die ebenfalls sehr kurze BN-Bindungslänge von $1.351 \text{ \AA}$ weist ebenfalls deutlichen Doppelbindungscharakter auf und zeigt, daß Bor elektronisch durch das N-Atom abgesättigt wird. Die nahezu lineare allenanalogue Anordnung des Moleküls verdeutlicht der CBN-Bindungswinkel von 175.1° bzw. 177.7° . Die Winkelsummen sowohl am Stickstoff, als auch am Kohlenstoff beider Moleküle betragen nahezu 360° ($359.3 - 359.9^\circ$), dies spricht für ihre sp^2 -Hybridisierung. Die NCC-Flächen der tmp-Ringe stehen nahezu orthogonal zu den entsprechenden Fluorenylfünfringen (82.4° bzw. 89.7°), wie es eine Allen-analoge Struktur fordert. Die BCC-Winkel sind mit $125 - 129^\circ$ aufgeweitet, der C2(A)C1(A)C13(A)-Ringinnenwinkel beträgt nur 105.5° bzw. 105.2° . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 7.3.

Die Fluorenylringe in 7.2 sind nahezu planar. Die Flächennormalen der Sechsringe schließen mit der Flächennormalen der Fünfringe Winkel von 1.1° bzw. 1.5° für Molekül 1 und 1.3° bzw. 1.5° für Molekül 2 ein (Tab. 7.4). Die ermittelten CC-Bindungslängen entsprechen den CC-Abständen in anderen Fluorengerüsten^{84 86)}

Tab. 7.3: Bindungslängen und -winkel von 7.2

Bindungslängen in Å

Molekül 1		Molekül 2	
B-C1	1.424(3)	BA-C1A	1.420(3)
B-N	1.353(3)	BA-NA	1.349(3)
N-C21	1.521(3)	NA-C31	1.518(2)
N-C25	1.521(3)	NA-C35	1.525(2)
C1-C2	1.464(3)	C1A-C2A	1.470(3)
C1-C13	1.467(2)	C1A-C13A	1.470(3)
C2-C3	1.395(2)	C2A-C3A	1.392(3)
C2-C7	1.420(3)	C2A-C7A	1.421(3)
C3-C4	1.386(3)	C3A-C4A	1.387(3)
C4-C5	1.401(3)	C4A-C5A	1.398(3)
C5-C6	1.384(3)	C5A-C6A	1.385(3)
C6-C7	1.394(3)	C6A-C7A	1.400(3)
C7-C8	1.465(2)	C7A-C8A	1.461(3)
C8-C9	1.396(2)	C8A-C9A	1.403(3)
C8-C13	1.425(3)	C8A-C13A	1.423(3)
C9-C10	1.383(3)	C9A-C10A	1.383(3)
C10-C11	1.394(3)	C10A-C11A	1.406(3)
C11-C12	1.386(3)	C11A-C12A	1.391(3)
C12-C13	1.393(3)	C12A-C13A	1.392(3)
C21-C22	1.532(2)	C31-C32	1.527(3)
C22-C23	1.516(3)	C32-C33	1.521(3)
C23-C24	1.508(3)	C33-C34	1.518(3)
C24-C25	1.536(3)	C34-C35	1.535(3)
C21-C26/27	1.529/7(3)	C31-C36/37	1.526/8(3)
C25-C28/29	1.534/12(3/4)	C35-C38/39	1.522/10(3)

Tab. 7.3: Fortsetzung

Ausgewählte Bindungswinkel in °

Molekül 1		Molekül 2	
N-B-C1	175.1(2)	NA-BA-C1A	177.7(2)
B-N-C21	118.8(2)	BA-NA-C31	120.4(1)
B-N-C25	120.2(2)	BA-NA-C35	118.6(2)
C21-N-C25	120.9(2)	C31-NA-C35	120.8(1)
B-C1-C2	124.9(2)	BA-C1A-C2A	127.6(2)
B-C1-C13	128.9(2)	BA-C1A-C13A	126.9(2)
C2-C1-C13	105.5(2)	C2A-C1A-C13A	105.2(2)
C1-C2-C7	109.7(1)	C1A-C2A-C7A	109.2(2)
C1-C13-C8	109.1(2)	C1A-C13A-C8A	109.5(2)
C2-C7-C8	107.6(2)	C2A-C7A-C8A	108.1(2)
C7-C8-C13	108.0(1)	C7A-C8A-C13A	107.7(2)

Tab. 7.4: Interplanarwinkel von 7.2

Molekül 1	Molekül 2
Ebene(1): C1C2C7C8C13	Ebene(5): C1AC2AC7AC8AC13A
Ebene(2): C2C3C4C5C6C7	Ebene(6): C2AC3AC4AC5AC6AC7A
Ebene(3): C8C9C10C11C12C13	Ebene(7): C8AC9AC10AC11AC12AC13A
Ebene(4): NC21C25	Ebene(8): NAC31C35
(1) - (2): 1.1°	(5) - (6): 1.3°
(1) - (3): 1.5°	(5) - (7): 1.5°
(1) - (4): 82.4°	(5) - (8): 89.7°
Interplanarwinkel zwischen den unabhängigen Molekülen:	
(1) - (5): 82.7°	(4) - (8): 89.6°
(1) - (8): 10.0°	(4) - (5): 1.2°

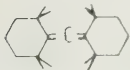
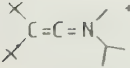
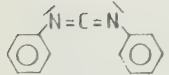
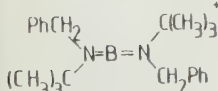
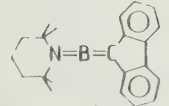
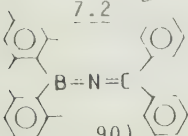
Während die Bindungsabstände beider kristallographisch unabhängiger Moleküle innerhalb der Standardabweichungen als gleich angesehen werden können, ergab sich bei vergleichbaren Bindungswinkeln und den Diederwinkeln signifikante Unterschiede. Beim Molekül 1 beträgt der CBN-Winkel 175.1° und die Verdrillung der NC_2 -Ebene des tmp-Rings zum Fluorenylfünfring 82.4° . Das N-Atom liegt nur um $0.0029 \text{ \AA}$ außerhalb der BC21C25 -Ebene und wird somit planar von 2 C- und einem B-Atom umgeben. Molekül 2 weist einen CBN-Winkel von 177.7° auf, die NC_2 -Ebene und die FünfringeEbene stehen mit 89.7° nahezu senkrecht zueinander. Das N-Atom befindet sich hier jedoch um $0.038 \text{ \AA}$ außerhalb der BC31C35 -Ebene. Diese Abweichungen beider Moleküle dürften auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen sein.

Die Anordnung beider kristallographisch unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle geht aus den Interplanarwinkeln hervor (Tab. 7.4). Die Richtungsvektoren der BN-Bindungen beider unabhängiger Moleküle schließen einen Winkel von 17.7° ein. Jeweils Paare von über ein Inversionszentrum symmetrieäquivalente Fluorenylringe sind zueinander parallel angeordnet. Die Fluorenylreste beider unabhängiger Moleküle stehen um 82.7° , die C_2N -Ebenen um 89.6° zueinander verdrillt. Die C_2N -Ebene von Molekül 1 liegt nahezu koplanar zur Fluorenylebene von Molekül 2 (1.2°), die C_2N -Ebene von Molekül 2 weicht stärker von der koplanaren Einstellung zur Fluorenylebene von Molekül 1 ab (10.0°)

2.7.4 Diskussion

Sowohl das Kation 7.1 als auch das Methylenboran 7.2 lassen sich in die Reihe der Heteroallene einordnen. Kennzeichnend sind ein sp -hybridisiertes Atom Y, umgeben von zwei sp^2 -hybridisierten Atomen X und X' mit orthogonaler Stellung der Reste R_2X und R'_2X' zueinander (Tab. 7.5).

Tab. 7.5: Vergleich ausgewählter Heteroallene

$R_2X=Y=X'R'_2$	$X=Y(\text{\AA})$	$X'=Y(\text{\AA})$	$X-Y-X'(^{\circ})$	Diederwinkel(^{\circ})
 <u>7a</u> ⁸⁷⁾	1.305		177.6	96.1
 <u>7b</u> ⁸⁸⁾	1.29	1.26	176	
 <u>7c</u> ⁸⁹⁾	1.223	1.204	170.4	88
 <u>7.1</u>	1.332		179.5	86.4
 <u>7.2</u>	1.351	1.422	179.7 175.1	89.7 82.4
 <u>7d</u> ⁹⁰⁾	1.38	1.29	173	86

Ein Vergleich der Winkel am Atom Y zeigt, daß geringe Abweichungen von der Linearität bei allen Allenen und Heteroallen beobachtet werden.

In 7a ⁸⁷⁾ sind die $C(sp)=C(sp^2)$ -Doppelbindungen kürzer als der Standardwert für $C(sp^2)=C(sp^2)$ -Doppelbindungen (um 1.33 Å), aber andere Allenderivate weisen Bindungslängen der gleichen Größenordnung auf ⁹¹⁾. Die CC-Doppelbindung im Azaallenium-Ion 7b ist mit 1.29 Å etwas kürzer als die Doppelbindung der Allene (um 1.31 Å) und Ketenimine (um 1.33 Å) ^{91, 92)}, die CN-Doppelbindung ist mit 1.26 Å dagegen länger, als die CN-Bindung vergleichbarer Ketenimine (1.21 - 1.24 Å).

Für die BN-Bindung zwischen sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen mit hohem Doppelbindungsanteil wurden Werte von 1.35 - 1.41 Å ermittelt (Kap. 2.4 und 2.6). Der BN-Abstand in 7.1 unterschreitet diesen Wert erwartungsgemäß, so daß auch hier eine erwartete Verkürzung der Bindungslänge von der $B(sp^2)=N(sp^2)$ -Bindung zur $B(sp)=N(sp^2)$ -Bindung beobachtet wird, analog zu 7a.

MO-Berechnungen an $H_2NB=CH_2$ ergaben, daß die NB- π -Rückbindung verhältnismäßig schwach, die CB- π -Wechselwirkung hingegen deutlich ausgeprägt ist ^{6b, 70)}. Die NB-Bindungslänge soll 1.373 Å, die BC-Bindungslänge 1.386 Å betragen. Dies entspräche den experimentellen Daten für das Keteniminiumsalz 7b, in der folgenden Grenzstruktur $\text{X}=\overset{+}{Y}-\overset{-}{X}$ eine erhebliche Beteiligung am Grundzustand zugesprochen wird, mit einer CN-Doppelbindung, die gewissen Einfachbindungscharakter besitzt und einer verkürzten CC-Doppelbindung. Überträgt man diese Aussage auf $H_2N-B=CH_2$, so muß berücksichtigt werden, daß infolge der Polarisierung

die berechneten Werte für eine BC-Doppelbindung zu kurz und für eine B=N-Doppelbindung zu lang sind. Die ermittelten Werte für 7.2 zeigen im Gegensatz dazu eine kurze BN-Bindung von $1.351 \text{ \AA}$, die nur um $0.02 \text{ \AA}$ über dem in 7.1 ermittelten Wert liegt und eine deutlich längere BC-Bindung von $1.422 \text{ \AA}$. Einer Polarisierung der π -Bindung in Richtung auf das C-Atom muß demnach weniger Gewicht beigemessen werden. Der Vergleich mit 7b legt nahe, daß die berechnete BC-Bindungslänge für eine "normale" B=C-Doppelbindung verkürzt ist, und daß der ermittelte Wert in 7.2 erheblich realistischer ist.

Tab. 7.6 enthält Bindungslängen zum Vergleich.

Tab. 7.6: Vergleich von Bindungslängen (in $\text{\AA}$).

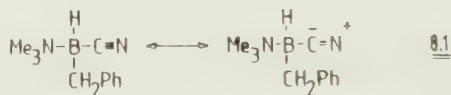
<u>7c</u> : C(sp)-N(sp)	1.204-1.223	<u>7e</u> : B(sp)-N(sp)	1.25
<u>7b</u> : C(sp)-N(sp ²)	1.26	<u>7.1</u> und <u>7.2</u> : B(sp)-N(sp ²)	1.33-1.35
<u>7d</u> : C(sp ²)-N(sp ²)	1.29	<u>7d</u> : B(sp ²)-N(sp ²)	1.38

Obwohl im Aminoiminoboran tmpBNMes 7e⁶⁴⁾ den numerischen Werten der Bindungslängen wenig Gewicht beigemessen werden darf, wurde die Verbindung in Tab. 7.6 mit aufgenommen. Aus den Daten geht hervor, wie sich die Bindungslänge mit der Hybridisierung der Atome ändert. Wie bei der CN-Bindung nimmt der Abstand in der Reihe B(sp)-N(sp) < B(sp)-N(sp²) < B(sp²)-N(sp²) zu.

2.8 Kristall- und Molekülstruktur von Trimethylamino-benzyl-cyano-hydrido-boran 8.1

2.8.1 Vorbemerkung

Die Cyanidierung von Boranen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ führt zu einem Cyano-boran-Addukt ⁹³⁾, das als Vorstufe zu einem borananalogem Phenylalanin anzusehen ist. Die erstaunliche Stabilität dieser Verbindung legte die Beschreibung durch folgende Grenzstrukturen nahe.



Falls 8.1B erheblich zum Grundzustand beiträgt, müßte dies in den Bindungslängen und Winkeln zum Ausdruck kommen.

2.8.2 Beschreibung der Struktur von 8.1

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten ergaben sich zu

$$a = 6.109(2), \quad b = 11.709(4), \quad c = 16.563(8) \text{ \AA}, \quad v = 1185(1) \text{ \AA}^3, \\ d_r = 1.10 \text{ gcm}^{-3}.$$

Tab. 8.1: Bindungslängen und -winkel von 8.1

Bindungslängen in Å		Bindungswinkel in °	
B-N	1.622(2)	N-B-C1	107.1(2)
B-C1	1.586(4)	N-B-C2	113.2(2)
B-C2	1.621(3)	C1-B-C2	109.5(2)
B-H	1.133(21)	N-B-H	104.1(10)
N-C(Methyl)	1.490-1.496(4)	C1-B-H	111.1(10)
N1-C1	1.151(4)	C2-B-H	111.6(10)
C2-C21	1.514(3)	N1-C1-B	177.7(3)
C-C(phenyl)	1.357-1.392(4)		

Beschrieben wurde die Struktur von Ammoniak-Cyanoboran⁹⁵⁾.

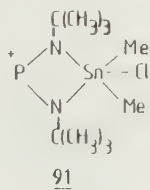
Die NB, BC und CN-Abstände betragen 1.577(2), 1.589 und 1.141 Å, der BCN-Bindungswinkel 179.6°.

Ein Vergleich beider Verbindungen zeigt, daß die BN-Bindung in 8.1 deutlich länger ist, dies dürfte durch die Liganden bedingt sein. Die BC-Bindungen zur Cyanogruppe sind jedoch vergleichbar. Der BCN-Bindungswinkel weicht etwas stärker von 180° ab. Aufgrund der nahezu linearen Anordnung erhält 8.1B erhebliche Bedeutung und erklärt auch die Stabilität der Verbindung.

2.9 Kristall- und Molekülstruktur von Diaza- λ^2 -phosponia- λ^5 -stannata-cycobutan 9.1⁹⁶⁾

2.9.1 Einleitung

Phosphortrichlorid reagiert mit Bis(trimethylstannyl)tert.-butylamin zu einem Diaminochlorphosphan, das sich unter Tetramethylzinn-Abspaltung und Cyclokondensation zu 9.1 zersetzt⁹⁶⁾. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen auf das Vorliegen von pentakoordiniertem Zinn und Phospheniumcharakter der Verbindung hin. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte die aus NMR-Daten abgeleitete Konstitution sichern.



2.9.2 Kristall- und Molekülstruktur von 9.1

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Als Zellkonstanten wurden bestimmt

$$a = 15.239(10), b = 10.849(4), c = 10.177(3) \text{ \AA}, \beta = 103.0^\circ$$

$$V = 1640 \text{ \AA}^3, d_p = 1.45 \text{ g cm}^{-3}.$$

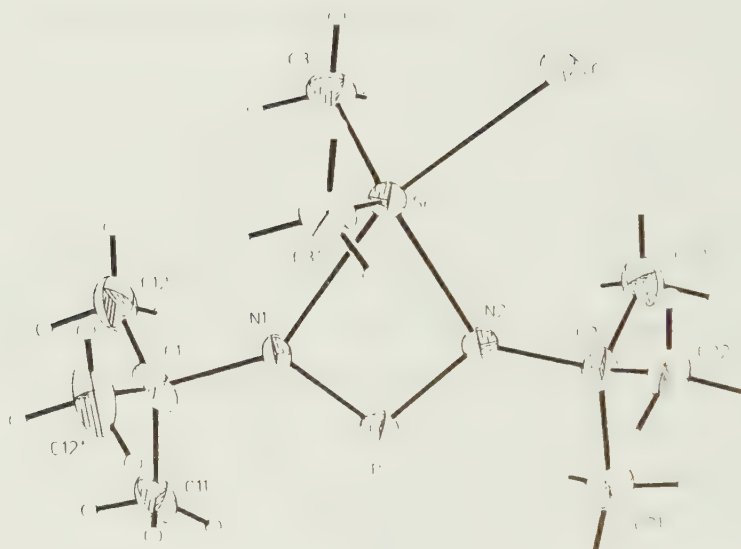


Abb. 9.1: ORTEP-Plot von 9.1

Abb. 9.1 zeigt einen ORTEP-Plot der Molekülstruktur. Daraus geht die Pentakoordination am Zinn und die Dikoordination am Phosphor hervor. Der PN_2Sn -Vierring ist planar, seine Atome liegen ebenso wie die tertiären C-Atome der tert. Butyl-Gruppe und das Cl-Atom auf einer Spiegelebene. Somit besitzt das Molekül die kristallographisch bedingte Symmetrie der Punktgruppe C_s .

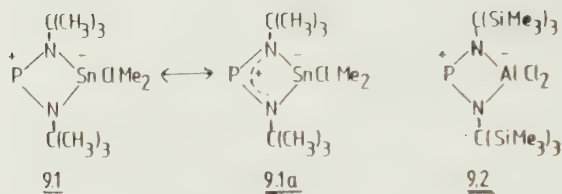
Sn ist trigonal bipyramidal von 2 C- und 2 N-Atomen, sowie einem Cl-Atom umgeben. Dabei nehmen die Methyl-C-Atome und N2 die äquatoriale Position ein, während Cl und N1 die apicale Position besetzen. Der Koordinationspolyeder ist ziemlich verzerrt und das Zinn sitzt nicht in seinem

Mittelpunkt, wie der ClSnN1-Winkel von 161.8° zeigt. Die apicale SnN-Bindung ($2.359 \text{ \AA}$) ist um $0.20 \text{ \AA}$ länger als die äquatoriale ($2.156 \text{ \AA}$). Die PN-Bindungen unterscheiden sich konsequenterweise ebenfalls (Tab. 9.1). Der PN-Abstand zum apicalen N-Atom ($1.586 \text{ \AA}$) ist um $0.06 \text{ \AA}$ kürzer als der zum äquatorialen ($1.643 \text{ \AA}$). Beide PN-Abstände sind erwartungsgemäß kurz; zum Vergleich seien $\text{P}(\text{NiPr}_2)_2^+$ mit $1.613 \text{ \AA}$ ⁹⁷⁾ und 9.2 mit $1.614 \text{ \AA}$ ⁹⁸⁾ angeführt.

Tab. 9.1: Bindungslängen und -winkel von 9.1

Bindungslängen in $\text{\AA}$		Bindungswinkel in $^\circ$	
P-N1	1.586(9)	N1-P-N2	96.6(4)
P-N2	1.643(7)	N1-Sn-N2	64.4(3)
Sn-N1	2.359(6)	P-N1-Sn	96.3(3)
Sn-N2	2.156(7)	P-N2-Sn	102.7(4)
Sn-Cl	2.489(3)	N2-Sn-Cl	97.5(2)
Sn-C3	2.114(8)	N1-Sn-Cl	161.8(2)
N1-Cl	1.533	C3-Sn-C3'	128.6(5)
N2-C2	1.470	C3-Sn-N2	115.9
C1-C11/C12	1.496/5	C3'-Sn-N2	113.5
C2-C21/C22	1.518/1.626		

Wie im Zwitterion 9.2 mit formal kationischem Phosphor können für die PN-Bindungen erhebliche Doppelbindungsanteile angenommen werden. Die positive Ladung ist erwartungsgemäß innerhalb der N-P-N -Gruppierung delokalisiert (9.1a).

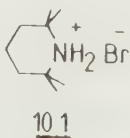


Die sp^2 -Hybridisierung der N-Atome geht auch aus der Winkelsumme von 360° hervor. Die Ringinnenwinkel am Phosphor und am N1 gleichen sich mit 96.6° und 96.3° . Erheblich aufgeweitet ist der Ringinnenwinkel am äquatorialen N2 mit 102.7° . Als Folge davon ist der N1SnN2-Winkel mit 64.4° sehr spitz. Hervorgehoben werden muß noch der sehr kurze intramolekulare SnP-Abstand von $2.983 \text{ \AA}$, der weit unter der Summe der van der Waals-Radien liegt (die Summe der kovalenten Radien für eine P-Sn-Einfachbindung mit oktaedrischer Umgebung am Sn beträgt $2.55 \text{ \AA}$). Intermolekulare Wechselwirkungen in Form von $\text{P} \cdots \text{Cl}$ -Kontakten existieren nicht. Der entsprechende Abstand liegt über der Summe der van der Waals-Radien.

2.10 Kristall- und Molekülstruktur von Tetramethylpiperidinium- bromid 10.1

2.10.1 Vorbemerkung

Zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Moleküle im Bereich der Borchemie hat sich der tmp-Rest als sterisch anspruchsvoller Ligand bewährt. Ein Teil der vorstehend beschriebenen Verbindungen enthält diese Gruppe, so daß es sinnvoll erscheint, die Konformation des Piperidin-Skeletts in den einzelnen Verbindungen miteinander zu vergleichen. Als Vergleichsstandard dient die Struktur eines Tetramethylpiperidinium-Salzes. Gewählt wurde das Bromid 10.1.



2.10.2 Kristall- und Molekülstruktur von 10.1

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der acentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Als Zellkonstanten wurden folgende Werte ermittelt $a = 8.900(2)$, $b = 9.292(4)$, $c = 13.117(6)$ Å, $V = 1085(1)$ Å³, $d_r = 1.40$ gcm⁻³.

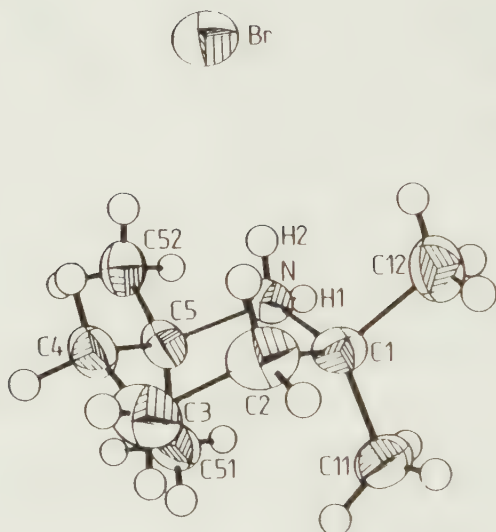


Abb. 10.1: ORTEP-Plot von 10.1

Im Kristall liegen $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$ -Kationen und Br^- -Anionen vor, die über schwache $\text{N-H} \cdots \text{Br}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, vergleichbar mit Piperidiniumbromid bzw. -hydrogensulfid⁹⁹⁾. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Methylgruppen sind diese Bindungen aber nur schwach. Die intermolekularen Abstände $\text{Br} \cdots \text{H2}$ von 2.674 Å und $\text{Br} \cdots \text{H1}$ von 2.534 Å, sind viel kleiner als der BrH -van-der-Waals-Abstand ($d_{\text{rv.d.W.}}$: 3.15 Å, kov. Radien: 1.41 Å, Ionenradien: 2.25 Å). Dies geht auch aus dem $\text{Br} \cdots \text{N}$ - und $\text{Br} \cdots \text{N}$ -Abstand hervor ($d_{\text{rv.d.W.}}$: 3.45 Å, BrN : 3.471 Å, $\text{Br}'\text{N}$: 3.348 Å). Im Piperidiniumhydrobromid und -hydrogensulfid betragen die $\text{Br} \cdots \text{N}$ - und $\text{S} \cdots \text{N}$ -Abstände 3.17 und

3.32 Å bzw. 3.06 und 3.10 Å.

Zwei Sechsringe werden über Br...H-Kontakte miteinander verknüpft, dadurch werden unendliche Ketten gebildet. Die Kettenbildung erfolgt vom am Stickstoff axialständigen Wasserstoff über Brom zum im nächsten Molekül äquatorialen Wasserstoff. Weitere intermolekulare Abstände enthält Tab. 10.1. Daraus geht auch hervor, daß Brom nicht über dem Zentrum des Ringes sitzt, sondern etwas näher am Stickstoff.

Tab. 10.1: Nichtbindende Abstände vom Br zu ausgewählten Atomen des Ringes (in Å)

Br...H2	2.674	Br...C2	4.006
Br ¹ ...H1 ⁺)	2.534	Br...C4	4.000
Br...H42	3.252	Br ¹ ...C1 ⁺)	4.032
Br...H22	3.296	Br ¹ ...C12 ⁺⁺)	4.010
Br...N	3.471	Br ¹ ...C4 ⁺⁺⁺)	3.768
Br ¹ ...N ⁺)	3.348	Br ¹ ...C3 ⁺⁺⁺)	3.961
Br...C52	3.907		
Br...C12	3.915		
Br ¹ ...C11 ⁺)	3.977		

+) Br erzeugt durch Transformation 1-x, -1/2+y, 1/2-z

++) Br erzeugt durch Transformation 1/2+x, 1/2-y, 1-z

+++ Br erzeugt durch Koordinatentransformation 1-x, 1/2+y, 1/2-z

Der Sechsring besitzt erwartungsgemäß Sesselkonfiguration. Das N-Atom ist vierfach koordiniert, beide NH-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. (Tab. 10.2). Auffallend ist der verhältnismäßig lange NC-Bindungsabstand von 1.525 Å (NC : 1.497 Å

im Piperidiniumchlorid) und die erhebliche Winkelaufweitung (121.2°) im Vergleich zum Piperidiniumchlorid¹⁰⁰ (112.1°).

Tab. 10.2: Bindungsabstände und -winkel von 10.1

Bindungsabstände in Å

N-C1	1.524(6)	N-C5	1.527(6)
C1-C2	1.536(7)	C4-C5	1.542(8)
C2-C3	1.495(8)	C3-C4	1.515(10)
C1-C11	1.525(8)	C5-C51	1.522(9)
C1-C12	1.512(8)	C5-C52	1.524(8)
N-H1	0.818(76)	N-H2	0.805(76)

Bindungswinkel in °

C1-N-C5	121.2(4)	C2-C3-C4	111.2(5)
N-C1-C2	106.2(4)	C1-C2-C3	114.1(4)
N-C5-C4	106.2(4)	C3-C4-C5	113.2(5)
N-C1-C11	111.5(4)	N-C5-C51	111.3(5)
N-C1-C12	105.4(4)	N-C5-C52	105.3(5)
C2-C1-C11	112.2(4)	C4-C5-C51	112.3(5)
C2-C1-C12	111.9(4)	C4-C5-C52	111.4(5)
C11-C1-C12	109.4(5)	C51-C5-C52	110.0(5)

2.10.3 Diskussion

Die Konformation des Piperidino-Sechsrings kann durch zwei Interplanarwinkel beschrieben werden, den Winkel θ_1 zwischen der Ebene von vier C-Atomen und der Ebene aus den NCC-Atomen und dem Winkel θ_2 zwischen der C_4 -Ebene und der Ebene aus 3 C-Atomen.

Abb. 10.2:



Beide Winkel zeigen, wie groß die Abweichung von der Planarität ist. In Tab. 10.3 sind die θ -Werte zusammengestellt.

Die θ_2 -Werte liegen zwischen 49 und 55°. Die θ_1 -Werte unterscheiden sich dagegen stärker, nämlich zwischen 11 und 48°.

Mit Ausnahme von 10.1 verhalten sie sich zueinander so, daß mit zunehmendem θ_1 -Wert der θ_2 -Wert abnimmt.

Entscheidend für die Größe von θ_1 ist die Hybridisierung am N- und B-Atom und wie stark das Bor-Atom das freie Elektronenpaar des tmp-Liganden zur elektronischen Absättigung beansprucht. Dies ist ausschlaggebend für die Anordnung der NC_2 -Ebene zum borgebundenen Rest.

Im Molekül 6.3 steht die NC_2 -Ebene nahezu koplanar zur Vierringebene $BSeB^*Se^*$. Mit einem θ_1 -Wert von nur 11° erweist sich ein

Sesselteil als sehr flach. Durch stärkeres Abwinkeln würden die Methylgruppen des tmp-Rings mit den Vierringatomen in dieser koplanaren Einstellung in starke Wechselwirkung treten. Auch der nahezu coplanare Teil von 5.1 weist mit 27.4° einen flachen Sessel auf, im Vergleich zur orthogonal angeordneten tmp-Gruppe, die durch Verdrillung zum Dreiring wieder eine symmetrische Sessel-Konformation ausbilden kann, da die Wechselwirkungen der Methylgruppen und Ringatome verringert sind.

Ist das Nachbaratom sp^2 -hybridisiertes Bor, das vom tmp-N-Atom starke π -Rückbindung durch Wechselwirkung des freien p_z -Orbitals mit dem freien Elektronenpaar erfordert, so muß sich die C_2N -Gruppe nahezu koplanar zur BR_2 -Gruppe einstellen. Je kleiner θ_1 wird, desto weiter entfernt sind die Methylgruppen zum Rest R, desto geringer sind die Abstoßungskräfte. Bei geringerer π -Rückbindung kann sich die C_2N -Ebene stärker zum Rest BR_2 verdrillen, der Abstand der Methylgruppen zum Rest R wird weniger vom θ_1 -Wert beeinflusst.

Sp -hybridisiertes Bor in 7.2 erfordert orthogonale Stellung von C_2N zum Heteroallenrest. Hier kann der Sechsring nahezu ideale Sesselkonformation erreichen.

Tab. 10.3: Vergleich der tmp-Liganden

Verbindung	10.1	5.1	6.1	6.2	6.4	Mol.1	7.2	Mol.2
		orthogonal coplanar						
$\overline{CN}(\text{\AA})$	1.525	1.493	1.509	1.508	1.522	1.521	1.521	1.521
$\varphi_1(^{\circ})$	48.0	45.3	27.4	47.2	11.0	39.9	39.4	39.4
$\varphi_2(^{\circ})$	51.0	51.1	53.8	49.5	54.5	52.1	52.7	52.7
$C-N-C(^{\circ})$	121.2	118.6	120.2	119.3	120.3	120.9	120.8	120.8
$B-N-\text{\AA}$		1.468	1.420	1.411	1.401	1.353	1.349	1.349
Verdrillung zum Rest ($^{\circ}$)		77.6	17.4	82.8	4.9	82.4	89.7	89.7
Winkelsumme an N ($^{\circ}$)		351.7	357.4	358.3	359.2	359.9	359.3	359.3

Experimenteller Teil zum 1. Kapitel

Allgemeines zu Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden die Umsetzungen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Schlenkapparaturen wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden durch Destillation über Na, K, K/Na-Legierung und P_2O_5 getrocknet und entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für die Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen standen die Geräte VARIAN EM 360 (1H), VARIAN FT 80 (^{11}B , ^{27}Al), JEOL FX 90 (1H , ^{13}C) und BRUKER WP 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (1H , ^{13}C), internes $CDCl_3$ ($\delta^1H = 7.24$, $\delta^{13}C = 77.0$), internes C_6D_6 ($\delta^1H = 7.15$, $\delta^{13}C = 128.0$), internes CH_2Cl_2 ($\delta^1H = 5.33$) - die erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet - externes $BF_3 \cdot Et_2O$ (^{11}B) und externe wässrige 1 M Lösung von $AlCl_3$ (^{27}Al).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-325 IR-Spektro-

meter aufgenommen, Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Feststoffe als Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension und als Lösungen unter Kompensation des Lösungsmittels vermessen.

Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein ATLAS CH 7 Gerät zur Verfügung. Zur Berechnung von Isotopenmustern wurde ein Programm von Dr. F. Bachmann verwendet (OLIVETTI P 6060).

Die C-, H- und N-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Bei besonders empfindlichen Substanzen traten manchmal Fehler infolge unzureichender Schutzmaßnahmen auf. Auch fallen C-Werte in borhaltigen Verbindungen wegen unvollständiger Verbrennung teilweise zu niedrig aus.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Ausgangsmaterialien

Handelspräparate:

TMS, CDCl_3 , C_6D_6 (Aldrich Chemie); BF_3 -Etherat, H_2NMe , Me_3SiCl (BASF AG); BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); $\text{CH}_3(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ (BASF AG); HSO_3CF_3 , HSO_3CH_3 , HI 57-prozentige wässrige Lösung (Fluka); $\text{CH}_3(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, CH_2Br_2 , AlCl_3 (Merck); n-BuLi (Metallgesellschaft Frankfurt).

Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen:

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern recht herzlich gedankt:

PhBCl_2 (Dr. H. Prigge); GaCl_3 , BI_3 , Diazaborolidin 5, Diazaborinane 8 und 9 (Dr. K. Anton); BEt_3 (Dr. B. Wrackmeyer); $\text{HCl/Et}_2\text{O}$ (M. Schwartz); AlBr_3 (4. Semester Praktikum).

Nach den angegebenen Literaturvorschriften wurden folgende Ausgangsverbindungen erhalten:

$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ¹⁰¹⁾; Diazaborolidine und -borinane¹⁹⁾; $\text{py} \cdot \text{BF}_3$, $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$, $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$, $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ ¹⁰²⁾; Lipz , Me_3Sipz , $\text{PhClBpz}_2\text{BClPh}$ ¹⁰³⁾; $\text{Cl}_2\text{Bpz}_2\text{BCl}_2$, $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{BEt}_2$, $\text{H}_2\text{Bpz}_2\text{BH}_2$ ¹⁰⁴⁾.

Versuche zu Kapitel 1.1

Versuch 1.1: 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborolidinium(1+)-Methansulfonat, 4a

Zu 0.98 g (6.95 mmol) Diazaborolidin 3 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C unter Rühren langsam 0.67 g (6.95 mmol) Methansulfonsäure in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt. Zurück blieb eine viskose zähe Masse von 1.63 g (99%).

NMR-Daten: Tab. 1.1

Der Rückstand wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Dabei wurden 0.93 g (56%) 4a erhalten. Die farblosen Kristalle schmolzen bei $124 - 134^\circ\text{C}$. (Die C,H-Elementaranalyse lieferte vollkommen falsche Werte, aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz; die Verbindung ist jedoch durch ihre Kernresonanzdaten eindeutig charakterisiert).

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 25.3

$\delta^1\text{H}$: 8 (1H, breit, NH); 3.4 (3H, s, SCH_3); 2.8 (12H, breit, NCH_3);
3.1 (4H, breit, NCH_2)

Versuch 1.2: 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborolidinium(1+)-Iodid, 4b

1.12 g (9.07 mmol) einer 57 prozentigen Iodwasserstoffsäure wurden zu etwa 5 g P_2O_5 getropft. Das sich bildende gasförmige HI wurde über P_2O_5 getrocknet und in die Reaktionslösung von 0.98 g (6.95 mmol) Diazaborolidin 3 in 10 ml CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ geleitet. Die Lösung wurde bei RT weiter gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.48 g (79%) eines braunen, festen Rückstandes, der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

NMR-Daten ($CDCl_3$):

$\delta^{11}B$: 24.8

δ^1H : 8.2 (1H, breit, NH); 3.07 (3H, $NHCH_3$); 2.8-2.75 (2H, NCH_2); 2.51 (9H, NCH_3); 2.2-2.15 (2H, NCH_2)

Versuch 1.3: 1,3-Di-t.butyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborolidinium(1+)-Triflat, 6

Zu 1.25 g (5.57 mmol) Diazaborolidin 5 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ langsam 0.836 g (5.57 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Lösung färbte sich gelb. Nach Auftauen auf RT wurde die Lösung eingeeengt; da aber keine Kristallisation erfolgte, wurde das Lösungsmittel vollständig abkondensiert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt leicht rötlich gefärbte Kristalle. Ausbeute 58% (1.22 g), Schmp. $64 - 66^\circ C$.

$C_{12}H_{26}BF_3N_3O_3S$ (360.23)

ber. C 40.01 H 7.28 N 11.66

gef. C 36.81 H 7.0 N 10.04

NMR-Daten ($CDCl_3$):

$\delta^{11}B$: 25

δ^1H : 7.2 (1H, breit, NH); 3.25 (4H, NCH_2); 2.66 (6H, s, NCH_3);

1.26 (18H, s, $C(CH_3)_3$)

$\delta^{13}C$: 42.7 (NCH_2); 41.7 (NCH_3); 28.2 (breit, $C(CH_3)_3$); 120.2

($J(^{19}F^{13}C) = 319$ Hz, q, CF_3)

IR: 3080, 2975, 2890 (NH, NC); 1580, 1545 ($^{10}B/^{11}BN$) cm^{-1} .

Versuch 1.4: 1,3-Diethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborinanium-
(1+)-Triflat, 11a

Zu einer Lösung von 2.41 g (13.16 mmol) Diazaborinan 8 in 20 ml

CH_2Cl_2 tropfte man bei $-78^\circ C$ 1.98 g (13.16 mmol) $HOSO_2CF_3$ in

30 ml CH_2Cl_2 . Nach Erwärmen auf RT wurde das Lösungsmittel ab-

kondensiert. Zurück blieb eine harzige Masse, die erstarrte.

Diese wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Man erhielt 2.85 g

(65 %) einer leicht gelblich gefärbten kristallinen Verbindung

vom Schmelzpunkt $51 - 55^\circ C$.

$C_{10}H_{23}BF_3N_3O_3S$ (333.2)

ber. C 36.05 H 6.96 N 12.61

gef. C 33.72 H 6.58 N 11.56

NMR-Daten ($CDCl_3$):

$\delta^{11}B$: 24

$\delta^1\text{H}$: 7.2 (1H, NH); 2.87 - 3.11 (m, überlagert, NCH_2CH_2); 2.18 (q, $J = 7.2$, NCH_2CH_3); 2.84 (s, NCH_3); |14H|; 1.78 (2H, q, CH_2CH_2); 1.06 (6H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_2CH_3)
 $\delta^{13}\text{C}$: 46.3 (NCH_2CH_2); 44.0 (NCH_2CH_3); 40.5 (NCH_3); 26.0 (CH_2CH_2); 14.7 (CH_2CH_3); 130.3 (CF_3)

Versuch 1.5: 1,3-Diisopropyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborinanium(1+)-Triflat, 12

Zu 1.00 g (4.74 mmol) Diazaborinan 9 wurde in 10 ml CH_2Cl_2 bei -78°C langsam 0.71 g (4.74 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Erwärmen auf RT kondensierte man von der gelben Lösung langsam das Lösungsmittel ab. Umkristallisieren des festen Rückstandes aus CH_2Cl_2 lieferte 1.67 g (97.5 %) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 74°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (361.23)

ber. C 39.90 H 7.53 N 11.63

gef. C 37.19 H 7.39 N 10.48

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 23.1

$\delta^1\text{H}$: 7.2 (1H, breit, NH); 3.61 (2H, sep., NCH_2); 2.7 - 2.83 (m, NCH_2); 2.89 (s, NCH_3) |10H|; 1.73 (2H, m, CH_2CH_2); 1.09 (12H, d, $J = 6.36$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$\delta^{13}\text{C}$: 46.6, 40.5, 38.6, 26.3, 20.9, 120 (q, $J(^{19}\text{F}^{13}\text{C}) = 120$ Hz)

$\delta^{19}\text{F}$: -82.8

IR: 3160; 2970; 2930; 2870 (NH, NC); 1552, 1525 ($^{10}\text{B}/^{11}\text{BN}$)

Versuch 1.6: 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborinanium(1+)-Triflat, 10a

Zu 0.69 g (4.42 mmol) Diazaborinan 7 in 10 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -78°C unter Rühren 0.66 g (4.42 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach Auftauen auf RT wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück blieben 1.34 g eines festen gelben Rückstandes, der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 24.1

$\delta^1\text{H}$: 7.2 (1H, NH); 2.75 (4H, t, NCH_2); 2.53 (6H, s, NCH_3);
2.61 (6H, breit, NCH_3); 1.67 (2H, q, CH_2CH_2)

Versuch 1.7: 1,3-Diethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborinanium(1+)-Iodid, 11b

1.05 ml (7.89 mmol) einer 57-prozentigen Iodwasserstoffsäure wurden zu etwa 5 g P_2O_5 getropft, der entstehende gasformige HI über P_2O_5 getrocknet und in eine Lösung aus 1.18 g (6.44 mmol) Diazaborinan 8 in 10 ml CH_2Cl_2 bei -78°C geleitet. Der in der Kälte anfallende Niederschlag löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde die zähe braune Masse NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 24.1

$\delta^1\text{H}$: 7.7 (1H, NH); 3.10 (q, $J = 7.08$ Hz, NCH_2CH_3); 2.89 (überlagert, NCH_2CH_2); 2.82 (s, NCH_3), $|\Delta\text{H}|$; 1.77 (2H, q, CH_2CH_2)
1.04 (6H, t, $J = 7.07$ Hz, NCH_2CH_3)

Versuch 1.8: 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaborinanium(1+)-Iodid, 10b

Zu etwa 5 g P_2O_5 wurde langsam 0.5 ml (3.76 mmol) einer 57-prozentigen HI-Lösung getropft. Entweichendes mit P_2O_5 getrocknetes Gas wurde in eine -78°C kalte Lösung von 0.455 g (2.93 mmol) Diazaborinan 7 in 20 ml CH_2Cl_2 geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb 0.575 g (70%) weißer, zäher Rückstand zurück. Umkristallisiert wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan.

Ausbeute: 0.45 g (54 %), Schmp. $110 - 112^\circ\text{C}$.

(Die C,H-Elementaranalyse lieferte aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz vollkommen falsche Werte; die Charakterisierung erfolgte eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten).

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 24.8

$\delta^1\text{H}$: 7.87 (1H, NH); 2.61 (4H, t, $J = 5.8$ Hz, NCH_2); 2.46 (6H, s, NCH_3); 2.42 (6H, s, NCH_3); 1.54 (2H, q, CH_2CH_2)

Versuch 1.9: Umsetzung von 1,3-Diethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaboracyclohexan 8 mit Methansulfonsäure im Mol-Verhältnis 1:1

Zu 1.24 g (6.77 mmol) Diazaboracyclohexan 8 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -55°C langsam unter Rühren 0.65 g (6.77 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugetropft. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale bei 25.7 und 20.7 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1. Der Niederschlag wurde abgefrittet. Man erhielt 0.40 g (42%) eines farblosen Pulvers vom Schmelzpunkt $130 - 135^\circ\text{C}$.

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ (141.2)

ber. C 25.52 H 7.85 N 9.92

gef. C 25.55 H 7.98 N 9.75

Versuch 1.10: Umsetzung von 1,3-Diethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaboracyclohexan 8 mit Methansulfonsäure im Mol-Verhältnis 1:2

Zu 0.66 g (3.60 mmol) Diazaboracyclohexan 8 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C langsam 0.69 g (7.20 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 2-stündigem Rühren wurde der Niederschlag abgefrittet und getrocknet. Man erhielt 0.51 g (100 %) des farblosen Ammoniumsalzes vom Schmelzpunkt $130 - 134^\circ\text{C}$.

$C_3H_{11}NO_3S$ (141.2)

ber. C 25.52 H 7.85 N 9.92

gef. C 26.22 H 7.80 N 9.66

δ^1H ($CDCl_3$): 8.4 (breit, NH_2 , 1H); 2.84 (3H, s, CH_3SO_3); 2.78 (6H, s, NCH_3)

Von der Lösung wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der viskose Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}B$ ($CDCl_3$): 20.9

δ^1H ($CDCl_3$): 2.96 (s, CH_3); 3.0 - 2.7 (m, NCH_2); |11H|; 1.73 (2H, quin, CH_2CH_2); 0.95 (6H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_2CH_3)

Versuch 1.11: Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2(dimethylamino)-1,3,2-diazaboracyclohexan 7 mit Methansulfonsäure im Mol-Verhältnis 1:1

Unter Eiskühlung tropfte man zu 0.55 g (3.55 mmol) Diazaboracyclohexan 7 in 10 ml CH_2Cl_2 0.34 g (3.55 mmol) CH_3SO_3H in 15 ml CH_2Cl_2 . Den anfallenden Niederschlag trennte man nach 12 stündigem Rühren ab. Ausbeute: 0.25 g (50 %) $(Me_2NH_2)SO_3Me$ als Pulver vom Schmelzpunkt 128 - 130°C.

$C_3H_{11}NO_3S$ (141.19)

ber. C 25.52 H 7.85 N 9.92

gef. C 24.98 H 7.44 N 9.70

Die Lösung zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei 25.3 und 21.1 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1.

Versuch 1.12: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Trifluormethansulfonsäure im Mol-Verhältnis 1:1

1.43 g (10 mmol) $B(NMe_2)_3$ wurden in 20 ml Hexan vorgelegt und unter Kühlung langsam mit 1.5 g (10 mmol) CF_3SO_3H versetzt. Dabei entstand ein Niederschlag. Die Lösung zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal für $B(NMe_2)_3$ bei 28.0 ppm und bei 23.0 ppm für $(Me_2N)_2BOSO_2CF_3$ im Intensitätsverhältnis 4:1.

Versuch 1.13: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit CF_3SO_3H im Molverhältnis 1:2

Zu 0.72 g (5.0 mmol) $B(NMe_2)_3$ in 7 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ 1.50 g (10.0 mmol) CF_3SO_3H in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Beim Erwärmen auf RT bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 12 stündigem Rühren abgefrittet wurde. Ausbeute: 0.91 g (93 %) $(Me_2NH_2)SO_3CF_3$, Schmp. $114^\circ C$.

$C_3H_8NF_3O_3S$ (195.16)

ber. C 18.48 H 4.13 N 7.18

gef. C 18.86 H 4.57 N 7.19

Von der Lösung wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}B$ ($CDCl_3$): 22.1

δ^1H ($CDCl_3$): 2.65 (s)

Versuch 1.14: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit CH_3SO_3H

Zu 0.72 g (5.0 mmol) $B(NMe_2)_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ 0.48 g (5.0 mmol) CH_3SO_3H in 10 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Über Nacht wurde langsam aufgetaut. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte danach zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 (für $B(NMe_2)_3$ und $(Me_2N)_2BOSO_2CH_3$).

Zu dieser Reaktionsmischung wurden weitere 0.48 g (5.0 mmol) CH_3SO_3H in 2 ml CH_2Cl_2 getropft. 0.92 g (130 %) farbloser Niederschlag ($(Me_2NH_2)SO_3Me$) vom Schmelzpunkt $130 - 134^\circ C$ wurden nun abgefrittet und getrocknet.

$C_3H_{11}NO_3S$ (141.19)

ber. C 25.52 H 7.85 N 9.92

gef. C 26.22 H 7.80 N 9.66

Versuch 1.15: Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-2(dimethylamino)-

1,3,2-diazaboracyclohexan 9 mit $GaCl_3$ zum Addukt 13

0.38 g (3.94 mmol) des Aminoborans 9 wurden bei $-78^\circ C$ in 40 ml Pentan vorgelegt und 0.695 g (3.94 mmol) $GaCl_3$ in Hexan langsam zugetropft. Der gebildete Niederschlag wurde in der Kälte abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhielt 0.99 g (65 %) eines farblosen Pulvers vom Schmelzbereich $60 - 80^\circ C$; bedingt durch die große Hydrolyseempfindlichkeit ergab die Elementaranalyse unzureichende Werte.

$C_{11}H_{26}BCl_3GaN_3$ (387.02)

ber. C 34.13 H 6.72 N 10.96

gef. C 29.58 H 7.31 N 9.12

NMR-Daten ($CDCl_3$)

$\delta^{11}B$: 27.3

δ^1H : 4.05 (1H, sep., NCH); 3.09 (2H, d und t überlagert, NCH_2);

2.73 (3H, s, NCH_3); 2.04 (1H, q, $J = 5.35$ Hz, CH_2CH_2);

1.23 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$)

$\delta^{13}C$: 20.3, 31.2, 38.9, 42.2, 51.1

IR: 3220, 2970, 2920, 2870 (NC, CH); 1555, 1525, 1475 ($^{11}B/^{10}BN$);

382 sst, 365, 495 ($GaCl/N$) cm^{-1}

Versuch 1.16: Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-2(dimethylamino)-

1,3,2-diazaboracyclohexan 9 mit $GaCl_3$ zum Addukt 14

Zu 0.86 g (4.08 mmol) Aminoboran 9 wurden bei $-78^\circ C$ in 40 ml Pentan 1.44 g (8.16 mmol) $GaCl_3$ in Hexan zugetropft. Der Niederschlag wurde in der Kälte abgefrittet und getrocknet.

Zersetzungspunkt: $78 - 85^\circ C$

$C_{11}H_{26}BCl_6Ga_2N_3$ (563.09)

ber. C 23.46 H 4.62 N 7.46

gef. C 22.48 H 5.51 N 7.02

NMR-Daten ($CDCl_3$):

$\delta^{11}B$: 27

δ^1H : 3.96 (1H, m, NCH); 3.12 (2H, m, NCH_2); 3.0 (3H, s, NCH_3);

2.07 (1H, m, CH_2CH_2); 1.34 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$)

IR: 3180, 2960, 2925, 2860 (NC, CH); 1580, 1540, 1475 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{BN}$);
360 - 400 (sst), 440, 395 (GaCl/N) cm^{-1}

Versuch 1.17: Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-2(dimethylamino)-
1,3,2-diazaboracyclohexan 9 mit BBr_3

0.85 g (4.04 mmol) des Aminoborans 9 wurden in 30 ml Hexan langsam mit 1.01 g (4.04 mmol) BBr_3 in Hexan bei -78°C versetzt. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der sich bei RT zu einer öligen Verbindung zersetzte, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 25.7

$\delta^1\text{H}$: 4.15 (1H, sep. $J = 6.8$ Hz, NCH); 2.85 (2H, t, $J = 5.7$ Hz, NCH_2);
1.75 (1H, q, $J = 5.7$, CH_2CH_2); 0.99 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

Aus der abgefritteten Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab.

$\delta^{11}\text{B}$ der Lösung: 25

Versuch 1.18: Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-2(dimethylamino)-
1,3,2-diazaboracyclohexan 9 mit AlCl_3

0.61 g (2.89 mmol) des Aminoborans 9 wurden in 40 ml Hexan vorgelegt. Bei -78°C wurden langsam portionsweise 0.38 g (2.89 mmol) AlCl_3 zugegeben. Infolge der Unlöslichkeit von AlCl_3 fand bei -78°C keine Reaktion statt.

Versuche zu Kapitel 1.2:

Allgemeines zu den Versuchen 2.1 - 2.4:

Zu einer Lösung von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ in CH_2Cl_2 wurde bei RT langsam unter Rühren eine Suspension bzw. Lösung der Lewisäure zugetropft. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches erfolgte ^{11}B -NMR-spektroskopisch.

Versuch 2.1: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ mit AlBr_3

0.60 g (4.1 mmol) $\text{py} \cdot \text{BF}_3$, 1.13 g (4.2 mmol) AlBr_3 und 35 ml CH_2Cl_2

Nach dem Zutropfen bildete sich ein gallertartiger, farbloser Niederschlag. $\delta^{11}\text{B}$ der Lösung: 4.8 ppm.

Nach Abkondensieren des Lösungsmittels blieb ein brauner und farbloser Rückstand; ein Sublimationsversuch scheiterte.

Versuch 2.2: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3

0,67 g (5.0 mmol) AlCl_3 als Suspension in 20 ml CH_2Cl_2 , 0.72 g (4.9 mmol) $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ in 50 ml CH_2Cl_2 .

AlCl_3 löste sich beim Zutropfen, es bildete sich ein gallertartiger Niederschlag, der abgefrittet und getrocknet wurde (0.61 g). $\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 8.4 ($\text{py} \cdot \text{BCl}_3$), 4.2 ($\text{py} \cdot \text{BF}_2\text{Cl}$), 5.9 ($\text{py} \cdot \text{BFCl}_2$) und 0.9 ($\text{py} \cdot \text{BF}_3$).

Versuch 2.3: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ mit GaCl_3

0.93 g (6.34 mmol) $\text{py} \cdot \text{BF}_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 , 1.12 g (6.34 mmol) GaCl_3 in 10 ml Hexan.

Die klare Lösung wurde braun, ein gallertartiger Niederschlag fiel aus, die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}\text{B}$ der Lösung kurz nach der Reaktion: 10.2 (BF_3) und 0.7 ($\text{py} \cdot \text{BF}_3$)
 $\delta^{11}\text{B}$ nach einem Tag: 0.6 ($\text{py} \cdot \text{BF}_3$).

Versuch 2.4: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlBr_3

Zu 0.9 g (4.52 mmol) $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT 1.33 g (4.97 mmol) AlBr_3 in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei entstand eine dunkelrote klare Lösung.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 24.5 ($\nu_{1/2} = 70 \text{ Hz}$)

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 101 ($\nu_{1/2} = 600 \text{ Hz}$)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3

Die Zugabe von py im NMR-Rohr führte zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ (8.1 ppm).

Versuch 2.5: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlCl_3 im Molverhältnis 1:1

Zu 1.45 g (7.28 mmol) $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurde eine Suspension von 0.97 g (7.28 mmol) AlCl_3 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. AlCl_3 löste sich sofort, die Lösung färbte sich dunkelrot.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 25.1 ($\nu_{1/2} = 80 \text{ Hz}$)

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 102 ($\nu_{1/2} = 500 \text{ Hz}$)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3

Die Zugabe von py führte zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ (8.3 ppm), bei stärkerer Konzentration zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 27 ppm.

Versuch 2.6: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$, AlCl_3 und py im Molverhältnis 1:1:1

0.45 g (3.36 mmol) AlCl_3 und 0.66 g (3.36 mmol) $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ wurden in etwa 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu wurden langsam 0.27 g (3.36 mmol) Pyridin in 15 ml CH_2Cl_2 getropft. Die dunkle Lösung von $\text{pyBCl}_2\text{AlCl}_4$ entfärbte sich rasch beim Zutropfen.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 8.1 ($\text{py} \cdot \text{BCl}_3$) und 5.9 ($\text{pyBCl}_3\text{AlCl}_4$)

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 104 ($\nu_{1/2} = 50 \text{ Hz}$) ($\text{py} \cdot \text{AlCl}_3$).

Versuch 2.7: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlCl_3 im Molverhältnis 1:2

1.39 g (10.4 mmol) AlCl_3 und 1.02 g (5.2 mmol) $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ wurden mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach kurzem Rühren ging das Reaktionsgemisch in Lösung.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 43 ($\nu_{1/2} = 130 \text{ Hz}$)

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 103 ($\nu_{1/2} = 500 \text{ Hz}$)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.4

IR: Abb. 1.2

Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine braune leicht bewegliche Flüssigkeit zurück. Beim Versuch der Destillation sublimierte bei einer Ölbadtemperatur von 120 - 150°C im OV eine farblose kristalline Verbindung, die frei von Borverbin-

dung war. Schmp: 180 - 185°C (AlCl_3)

Der Rückstand erwies sich als $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$; Schmp.: 111 - 112°C.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 8.8

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 8.97 (2H, breit, H2/6); 8.53 (1H, t, J = 7.8, H4);

8.06 (2H, t, J = 7.08 Hz, H3/5).

Versuch 2.8: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ mit GaCl_3

Zu 0.60 g (3.03 mmol) $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 0.53 g (3.03 mmol) GaCl_3 in 10 ml Hexan zugetropft. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 17.7$ ppm. Nach 12 stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Der dunkle Niederschlag erstarrte nach einiger Zeit.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 15.9

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3

Die Zugabe von Pyridin im NMR-Versuch zur CH_2Cl_2 -Lösung führte zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 8.3$ ppm) und $\text{py} \cdot \text{BCl}_3\text{GaCl}_4$ ($\delta^{11}\text{B} = 6.2$ ppm) im Verhältnis 1:2.

Versuch 2.9: Reaktion von $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ mit AlCl_3 in CH_2Cl_2

Zu 0.98 g (2.97 mmol) $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei -70°C 0.40 g (2.97 mmol) AlCl_3 gegeben. Bei +4°C entstand aus der Suspension eine klare Lösung.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 26.2

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 102 ($\nu_{1/2} = 500$ Hz)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3 und ein Signal für CH_2BrCl ($\delta^1\text{H}$: 5.19 ppm)

Die Zugabe von Pyridin im NMR-Versuch führt zu $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$ (8.3 ppm) und $\text{pyBCl}_3\text{AlX}_4$ (6.2 ppm) im Verhältnis 1:2.

Versuch 2.10: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ und AlBr_3 in CH_2Cl_2

Zu 1.76 g (5.35 mmol) $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 1.43 g (5.35 mmol) AlBr_3 in 5 ml CH_2Cl_2 getropft.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 27.4

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 101 ($\nu_{1/2} = 500$ Hz)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3 und ein Signal für CH_2BrCl ($\delta^1\text{H} = 5.20$)

In der Kälte fiel ein farbloser Niederschlag an. Ausbeute: 0.92 g (52 %); Schmp: -73 - -76°C.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{AlBCl}_6\text{N}$ (329.55)

ber. Cl 64.54

gef. Cl 64.2

NMR-Daten: Tab. 1.4

IR: Abb. 1.2

MS: 231, 222, 206, 176 (pyAlCl_2), 160 (pyBCl_2), 143/141, 132/134; 81 (BCl_2).

Versuch 2.11 Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ mit GaCl_3

Zu 0.99 g (3.0 mmol) $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ als Suspension in Hexan wurde bei RT eine Lösung von 0.53 g (3.0 mmol) GaCl_3 in 15 ml Hexan zugetropft. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand NMR-spektroskopisch in CH_2Cl_2 untersucht.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 11.4

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): 9.28 (2H, breit, H2/6); 8.36 (1H, t, J = 7.7 Hz, H4)
7.89 (2H, t, J = 7.08 Hz, H3/5).

Versuch 2.12: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ mit AlBr_3 in CH_2Br_2

Zu 2.55 g (7.72 mmol) $\text{py} \cdot \text{BBr}_3$ und 2.06 g (7.72 mmol) AlBr_3 wurden 5 ml CH_2Br_2 gegeben. Die entstehende Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Br_2): 21.4

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Br_2): Tab. 1.3

Nach längerem Stehen fiel ein dunkler Niederschlag aus.

Ausbeute: 3.05 g (66 %) $\text{pyBBr}_3\text{AlBr}_3$, Schmp. 53 - 56°C.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{AlBBr}_6\text{N}$ (596.25)

ber. Br 80.40

gef. Br 80.40

IR: Abb. 1.2

Versuch 2.13: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ mit AlCl_3

Zu 0.79 g (1.68 mmol) $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 0.23 g (1.73 mmol) AlCl_3 gegeben. Die Lösung wurde klar und rotbraun.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 25.7

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 104 ($\nu_{1/2}$ = 500 Hz)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3 und 4.99 (CH_2ClI), 3.89 (CH_2I_2).

Versuch 2.14: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ mit AlBr_3

0.81 g (1.73 mmol) $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ und 0.46 g (1.73 mmol) AlBr_3 wurden zusammen mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei bildete sich eine klare dunkelbraune Lösung.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 25.3

$\delta^{27}\text{Al}$ (CH_2Cl_2): 105 ($\nu_{1/2} = 500$ Hz)

$\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2): Tab. 1.3 und 5.19 (CH_2ClBr), 4.99 (CH_2ClI), 4.58 und 4.29, 3.89 (CH_2I_2).

Versuch 2.15: Umsetzung von $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ mit GaCl_3

Zu 0.51 g (1.08 mmol) $\text{py} \cdot \text{BI}_3$ wurden 0.19 g (1.08 mmol) GaCl_3 in 6 ml Hexan gegeben. Die Suspension entfärbte sich bei Zugabe von CH_2Cl_2 . Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthielt nur ein Signal bei 8.4 ppm für $\text{py} \cdot \text{BCl}_3$.

Versuche zu Kapitel 1.3

Versuch 3.1: Umsetzung von 4,4,8,8-Tetraethylpyrazabol, 30,
mit GaCl_3 im Molverhältnis 1:1

a) 0.39 g (1.44 mmol) 30 wurden in 30 ml Hexan gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam mit 0.25 g (1.44 mmol) GaCl_3 in 10 ml Hexan versetzt. Dabei bildete sich ein Niederschlag. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde der Niederschlag abgefrittet und getrocknet. Bei RT wurde der Niederschlag zu einem Öl. Dieser ölige Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum deutet auf Pyrazol-Ringe in mindestens drei Verbindungen hin.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 2.4 ppm

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 0.66 (m), 1.08 (m), 3.80 (q); 7.22 (t), 5.99 (d);
7.15 (t), 5.27 (d); 5.78 (t), 7.73 (d).

b) 0.66 g (2.43 mmol) 30 wurden in 30 ml Hexan gelöst. Zu der auf -78°C gekühlten Lösung wurden 0.43 g (2.43 mmol) GaCl_3 in 10 ml Hexan getropft. Der Niederschlag wurde sofort bei -78°C unter Kühlung abgefrittet und getrocknet (0.81 g). Nach dem ^1H -NMR-Spektrum liegen $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{BEtGaCl}_3\text{Et}$, 31, und $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{BEtCl}$, 32, im Verhältnis 2:1 vor.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 3.1 und 37.2 [5:1]

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 2.6 - 1.8, 1.4 - 1.16 (m), 0.8 - 0.4 (m)

Ringprotonen: 31: 8.58 (d, $J = 2.93$ Hz, 1H); 8.27 (d, $J = 1.71$ Hz, 1H), 7.07 (2 überlagerte d, 1H);

32: 8.14 (d, $J = 2.68$, 1H); 7.83 (d, $J = 1.95$),
6.8 (2 überlagerte d)

Versuch 3.2: Umsetzung von 4,4,8,8-Tetraethylpyrazabol, 30,
mit GaCl_3 im Molverhältnis 1:2

a) Zu 0.69 g (2.57 mmol) 30 wurden in 30 ml Pentan bei -78°C 0.89 g (5.08 mmol) GaCl_3 in 20 ml Hexan getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet (0.59 g). Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte das Vorliegen zweier Verbindungen aufgrund der Pyrazolyl-Protonen an.

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 2.8

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 7.2 (d, $J = 2.44$), 5.96 (t, $J = 2.20$);

7.72 (d, $J = 2.69$), 7.06 (d, $J = 2.19$), 6.22 (2 überlagerte d); 0.8 - 0.5 (m).

b) Zu 0.60 g (2.21 mmol) 30 wurden in 90 ml Hexan bei -78°C langsam 0.78 g (4.42 mmol) GaCl_3 in 5 ml Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf -20°C erwärmt. Der gebildete Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte das Vorliegen von 32 und 33 im Verhältnis 2:9.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 5.6 und 39

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 32: 8.23 (d), 7.97 (d), 6.9 (2 überlagerte d)

33: 8.69 (d, $J = 3.0$ Hz), 8.39 (d, $J = 2.2$ Hz),

7.24 (2 überlagerte d);

2.11 (q, $J = 6.8$ Hz), 1.44 (t), 0.9 - 0.3 (m).

c) Zu 0.76 (2.80 mmol) 30 in 30 ml Hexan wurden bei -78°C rasch 0.98 g (5.60 mmol) GaCl_3 in 30 ml Hexan getropft. Der gebildete farblose Niederschlag wurde sofort bei -78°C unter Kühlen abgefrittet und getrocknet (0.95g = 75%).

NMR-Daten (CDCl_3):

$\delta^{11}\text{B}$: 3.6 ($1/2$ = 262 Hz), 35.3 ($1/2$ = 525 Hz) |1:1|

$\delta^1\text{H}$: 8.56 (1H, d, J = 3.17 Hz); 8.26 (1H, d, J = 2.20 Hz);
7.09 (1H, 2 überlagerte d); 2.15 (1H, q, J = 8.06 Hz);
1.4 - 1.16 (m), 1.0 - 0.4 (m) |13H|

$\delta^{13}\text{C}$: 144.8, 141.6, 113.3, 9.5, 8.4

IR: Abb. 1.3

Versuch 3.3: Umsetzung von 4,4,8,8-Tetraethylpyrazabol, 30,
mit GaCl_3 im Molverhältnis 1:4

Zu 0.21 g (0.77 mmol) 30 in 20 ml Hexan wurden bei -78°C 0.54 g (3.09 mmol) GaCl_3 in 10 ml Hexan getropft. Danach wurde der Niederschlag sofort in der Kälte abgefrittet und getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 36.8 ($1/2$ = 468 Hz), 5.2 ($1/2$ = 192 Hz) |1:1|

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 8.63 (1H, breit), 8.35 (1H, breit) 7.17 (1H, breit),
2.11 (1H, q, J = 8.3 Hz), 1.42 (t, J = 8.3 Hz),
1.34 (s), 1.32 - 0.6 (m) |13|

Versuch 3.4: Umsetzung von 4,4,8,8-Tetraethylpyrazabol, 30,
mit AlBr_3

Zu 0.71 g (2.61 mmol) 30 wurden bei -78°C in 30 ml Hexan 1.39 g (5.23 mmol) AlBr_3 in 40 ml Hexan zugetropft. 0.52 g farbloser Niederschlag wurden in der Kälte abgefrittet und getrocknet. ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß nur die Ausgangsverbindung 30 isoliert worden war.

$\delta^{11}\text{B}$: 2.6 ($1/2 = 104 \text{ Hz}$)

$\delta^1\text{H}$: 7.58 (2H, d, $J = 2.2 \text{ Hz}$), 6.44 (1H, t, $J = 2.44 \text{ Hz}$),

0.79 - 0.39 (10 H, m)

Versuch 3.5: Umsetzung von 4,4,8,8-Tetraethylpyrazabol, 30,
mit BBr_3

Zu 1.47 g (5.41 mmol) 30 wurden in 30 ml Hexan bei -20°C 0.90 g (3.61 mmol) BBr_3 in 20 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum die Signale für die Ausgangsverbindungen (38.8 und 2.8 ppm). Auch nach 24 stündigem Rühren war keine Reaktion eingetreten.

Versuch 3.6: Umsetzungen weiterer Pyrazabole mit Lewisäuren

Allgemeines: Pyrazabol wurde in Hexan vorgelegt, auf -78°C gekühlt und mit Lewisäure versetzt. Der Niederschlag wurde NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte in allen Fällen eine Reihe von Produkten, die nicht weiter charakterisiert wurden.

Zu Versuch 3.6:

Pyrazabol	Lewisäure	Hexan	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ der Pyrazolyl- ¹ Protonen ppm
0.35g (1.85 mmol)	0.33g (1.85 mmol)	30 ml	2.2, 0.2 2:1	
$\text{Cl}_2\text{BPz}_2\text{BCl}_2$	GaCl_3			
0.36g (2.26 mmol)	1.20g (4.51 mmol)	30 ml	-4.4, -8.3 1:1	
$\text{H}_2\text{BPz}_2\text{BH}_2$	AlBr_3			
1.29g (3.39 mmol)	0.60g (3.39 mmol)	20 ml	3.3, 2.2, 0.2	7.94 (d, 2.44); 6.47 (t);
$\text{PhClBPz}_2\text{BPhCl}$	GaCl_3		-2.2	8.23 (d, 2.69); 6.70 (t);
				8.36 (br., 8.13, br.); 6.88 (br.,
0.69g (1.81 mmol)	0.64g (3.62 mmol)	20 ml	0.3, 1.8	8.19 (d, 2.7); 6.9 (t);
$\text{PhClBPz}_2\text{BPhCl}$	GaCl_3			7.91 (d, 2.44); 6.44 (t)
0.82g (5.15 mmol)	1.81g (10.28 mmol)	30 ml	4.7, -0.6,	6.57 (t, 2.68); 8.19 (d, 2.69);
$\text{H}_2\text{BPz}_2\text{BH}_2$	GaCl_3		-4.1, -9.4	6.69 (t); 6.93 (d);
				8.08 (d); 8.01 (d); 7.93 (d)

Experimentelles zu den Röntgenstrukturuntersuchungen

Bei den beschriebenen Röntgenstrukturanalysen erfolgte die Datensammlung mit einem Syntex-P3-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$) meist bei $\sim 20^\circ\text{C}$ im ω -2 θ -Scan nach der Wyckoff-Methode oder nach der Peak-Profile-Methode¹⁰⁵⁾. Wenn eine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde, erfolgte sie empirisch durch ψ -scan. Für die Strukturlösungen standen verschiedene SHELXTL-Programme (Version 80, 81 und 84) zur Verfügung. Die Rechnungen wurden an einem dem Diffraktometer angeschlossenen Nova-3-Rechner durchgeführt. Führt die Rechnung mit direkten Methoden zu keinen brauchbaren Lösungen, half das MULTAN-80-Programm des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München.

Definitionen:

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + 2klb^*c^*U_{23} + 2hla^*c^*U_{13} + 2hka^*b^*U_{12})]$$

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \qquad R_w = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||/w}{\sum |w| |F_o|}$$

$$w = [\sigma^2 |F_o| + g |F_o|^2]^{-1}$$

Allgemeines zu den Röntgenstrukturanalysen

Alle verwendeten Einkristalle wurden, wenn nötig unter Argon in Lindemannröhrchen montiert, auf einem P3-Syntex-Vierkreisdiffraktometer optisch justiert und nach Zentrieren von Reflexen, die einer Rotationsaufnahme entnommen wurden, die Elementarzelle ermittelt. Mit weiteren automatisch zentrierten Reflexen wurden die Zellkonstanten sowie die Orientierungsmatrix verfeinert. Die Intensitätsmessungen erfolgten bei variabler Meßgeschwindigkeit. Die Konstanz der Meßbedingungen wurde anhand von zwei Kontrollreflexen nach je 48 Messungen überprüft. Aus den beobachteten systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe und aus der Zahl der Moleküle in der Elementarzelle die asymmetrische Einheit.

Angaben zu den kristallographischen Daten und zur Datensammlung, die Atomlagen und anisotropen Temperaturfaktoren sind jeweils nach einer kurzen Beschreibung der einzelnen Strukturbestimmungen aufgelistet.

Die F_o/F_c -Tabellen sind bei Herrn Professor Dr. H. Nöth einzusehen.

1.1 Strukturbestimmung von 4,4,8,8-Tetrafluorpyrazabol, 2.1

Die beobachteten Auslöschungen $h0l$ mit $l=2n$ und $0k0$ mit $k=2n$ entsprechen der Raumgruppe $P2_1/c$. Mit Hilfe der Direkten Methoden wurde aus der E-Map der besten Lösung die Lage aller Nichtwasserstoffatome entnommen. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei $R = 0.19$, mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde in vier Cyclen ein $R = 0.078$ erreicht. Eine Differenzfouriersynthese lieferte die Lagen aller Wasserstoffatome. In die abschließende Verfeinerung gingen die H-Atome mit U_i -Werten ein, die etwa dem 1.2-fachen des U_{eq} -Wertes des entsprechenden C-Atoms entsprachen. Der abschließende R-Wert betrug 0.050.

1.2 Strukturbestimmung von 1,3,5,7-Tetramethylpyrazabol, 2.2

Die beobachteten Auslöschungen ($0k0$: $k=2n$ und $h0l$: $l=2n$) entsprechen der Raumgruppe $P2_1/c$. Mittels der SHELXL-Programme zeigten sich in der E-Map der besten Lösung aus den Direkten Methoden die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Die Verfeinerung der Ortskoordinaten erreichte ein R von 0.13. Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.073$. Der Differenzfouriersynthese konnten die Lagen aller Wasserstoffatome entnommen werden. Mit fixiertem U_i für die Wasserstoffatome wurde das abschließende R von 0.055 erreicht.

1.3 Strukturbestimmung von 4,4-Bis(pyrazol-1-yl)pyrazabol, 2.3

Direkte Methoden der SHELXTL-Programme lieferten die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten ($R = 0.12$) und weiterer Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.087$) zeigte eine anschließende Differenzfouriersynthese die Lagen aller H-Atome. Der abschließende R-Wert von 0.035 wurde in 10 Cyclen erreicht.

1.4 Strukturbestimmung von trans-4,8-Diethyl-4,8-dipyrazolylpyrazabol, 2.4

Die systematischen Auslöschungen ($0k0: k=2n$ und $h0l: l=2n$) führten zur Raumgruppe $P2_1/c$. Die beste E-Map der Direkten Methoden zeigte die Lage aller Nichtwasserstoffatome. Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und isotropen U_i -Werten für die H-Atome führte zu $R = 0.0468$.

1.5 Strukturbestimmung von cis-4,8 Diethyl-4,8-dipyrazolylpyrazabol, 2.5

Die systematischen Auslöschungen ($hkl: h+k+l=2n$, $00l: l=4n$, $0kl: l=2n$ und $hhl: 2h+l=4n$) führten zur Raumgruppe $I4_1/acd$.

Die E-Map der besten Lösung aus den Direkten Methoden lieferte die Lage aller Nichtwasserstoffatome. Nach Verfeinerung der Lagen ($R = 0.13$) und anschließender Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.11$) konnte einer Differenzfouriersynthese die Lagen aller H-Atome entnommen werden. Die abschließende Verfeinerung mit isotropen U_i -Werten für die Wasserstoffatome endete bei $R = 0.076$.

Tab. 11.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung von 2.1 - 2.5

Verbindung	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>
Summenformel	$C_6H_8F_4N_4$	$C_{10}H_{18}B_2N_4$	$C_{12}H_{14}B_2N_8$	$C_{16}H_{22}B_2N_8$	$C_{16}H_{22}B_2N_8$
Molmasse (g mol ⁻¹)	231.6	215.9	291.9	335.9	335.9
Kristallgröße (nm)	0.3 × 0.2 × 0.25	0.3 × 0.2 × 0.5	0.2 × 0.3 × 0.25		
Zell Daten:					
a (Å)	7.536(1)	7.552(1)	8.721(2)	8.156(3)	14.876(7)
b (Å)	19.729(5)	12.047(4)	9.351(2)	4.720(5)	14.876(7)
c (Å)	7.213(3)	13.814(6)	9.407(2)	7.501(2)	34.932(22)
α (°)	90	90	93.75(2)	90	90
β (°)	117.64(28)	91.27(2)	100.75(2)	95.58(3)	90
γ (°)	90	90	92.73	90	90
Zellvolumen (Å ³)	962.6(6)	1256.5(7)	750.7(2)	896.3(5)	7730.3(70)
Dichte d _r (g cm ⁻³)	1.60	1.141	1.291	1.244	1.154
F(000)	464	464	304	344	2943
Zahl der Moleküle pro EZ	4	4	2	2	16
Absorptionskoeffizient μ _{MOK} (cm ⁻¹)	1.47	0.65	0.79	0.60	0.71
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	tetragonal

Tab. 1.1: Fortsetzung

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$I4_1/acd$
2 θ -Bereich (°)	2 - 48	2 - 45	2 - 45	2 - 45	2 - 45
Reflexbreite (%)	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7
Zahl der vermessenen Reflexe	1698	3785	4226	2075	1607
nach Mittelung symmetrieabhängig	1263	1424	1957	1166	997
verfeinerte Parameter	163	199	255	151	159
R-Werte: R	0.0503	0.055	0.035	0.047	0.077
R_w	0.0554	0.055	0.032	0.049	0.062
S	0.00035	0.0004	0.0002	0.00068	0.0003

Tab. 11.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	7798(3)	4257(1)	1188(3)	45(1)
N2	6090(3)	3971(1)	0945(3)	45(1)
N3	7057(3)	2876(1)	0009(3)	43(1)
N4	8788(3)	3154(1)	0289(3)	47(1)
C4	7306(4)	2205(2)	0168(5)	53(1)
C6	10059(4)	2644(2)	0610(4)	56(1)
C5	9169(4)	2043(2)	0529(5)	57(1)
C3	5409(4)	4351(2)	2022(4)	54(1)
C1	8161(4)	4805(2)	2403(4)	55(1)
C2	6673(5)	4878(2)	2959(5)	61(1)
B1	9042(5)	3938(2)	0204(6)	57(2)
B2	5229(4)	3329(2)	-0426(5)	50(1)
F1	10975(3)	4106(1)	1422(4)	104(1)
F2	8343(4)	4154(1)	-1816(3)	97(1)
F3	4052(3)	2994(1)	0204(4)	86(1)
F4	4262(3)	3493(1)	-2505(3)	87(1)

Tab. 11.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.1
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	42(1)	44(1)	52(1)	-4(1)	23(1)	-6(1)
N2	36(1)	47(1)	53(1)	0(1)	22(1)	0(1)
N3	41(1)	40(1)	48(1)	-2(1)	20(1)	-5(1)
N4	42(1)	51(1)	57(1)	3(1)	30(1)	0(1)
C4	59(2)	47(2)	53(2)	-1(1)	26(2)	-7(1)
C6	50(1)	66(2)	64(2)	7(1)	37(1)	8(1)
C5	69(2)	50(2)	58(2)	8(1)	34(2)	17(1)
C3	48(1)	57(2)	64(2)	3(1)	33(2)	7(1)
C1	57(2)	50(2)	56(2)	-7(1)	24(1)	-6(1)
C2	74(2)	52(2)	60(2)	-6(1)	35(2)	7(1)
B1	60(2)	53(2)	77(1)	-6(2)	47(2)	-10(2)
B2	36(2)	50(2)	58(2)	-1(1)	17(1)	-3(1)
F1	67(1)	88(1)	184(2)	-35(1)	80(1)	-27(1)
F2	172(2)	58(1)	107(2)	8(1)	105(2)	0(1)
F3	57(1)	79(1)	130(2)	-8(1)	49(1)	-13(1)
F4	79(1)	72(1)	76(1)	-6(1)	8(1)	8(1)

Tab. 11.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 2.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1	9242(42)	5095(15)	2719(43)	60
H2	6623(37)	5234(15)	3899(42)	60
H3	4239(37)	4267(14)	2057(43)	60
H4	6534(37)	2001(13)	9(41)	60
H5	9747(42)	1636(15)	728(44)	60
H6	11178(39)	2713(13)	722(44)	60

Tab. 11.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
2.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	1682(2)	1732(2)	6842(1)	47(1)
N2	1158(2)	2624(2)	6294(1)	48(1)
N4	-1000(2)	701(2)	6300(1)	43(1)
N3	-1526(2)	1593(2)	5750(1)	44(1)
C6	-1705(3)	-218(2)	5906(2)	43(1)
C4	-2569(3)	1228(2)	5016(2)	45(1)
C5	-2704(3)	92(2)	5098(2)	48(1)
C61	-1416(4)	-1339(2)	6328(2)	59(1)
C41	-3364(3)	1983(2)	4275(2)	63(1)
C1	3451(3)	1783(2)	6971(2)	54(1)
C3	2594(3)	3232(2)	6086(2)	57(1)
C2	4043(4)	2719(3)	6512(2)	64(1)
C11	4453(5)	930(4)	7537(3)	80(1)
C31	2458(5)	4266(3)	5505(3)	84(1)
B1	256(4)	898(3)	7196(2)	53(1)
B2	-857(4)	2778(3)	6045(3)	52(1)

Tab. 11.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
2.3, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	u_{eq}
B1	6515(2)	2269(2)	7138(2)	32
B2	8782(2)	4539(2)	6679(2)	44
N1	6286(1)	2975(1)	5674(1)	35
N2	7339(1)	4037(1)	5466(1)	38
N3	8094(1)	4599(1)	8101(1)	39
N4	7094(1)	3515(1)	8327(1)	35
N5	4988(1)	1586(1)	7392(1)	35
N6	3642(1)	2313(1)	7231(1)	44
N7	7734(1)	1159(1)	7163(1)	35
N8	8486(1)	723(1)	8457(1)	44
C1	5161(2)	2788(2)	4474(1)	42
C2	5498(2)	3720(2)	3494(2)	49
C3	6854(2)	4486(2)	4148(2)	47
C4	8290(2)	5548(2)	9254(2)	49
C5	7427(2)	5084(2)	10230(2)	54
C6	6690(2)	3812(2)	9618(2)	45
C7	4747(2)	317(2)	7957(2)	43
C8	3248(2)	210(2)	8165(2)	52
C9	2611(2)	1463(2)	7690(2)	45
C10	8005(2)	272(1)	6048(2)	43
C11	8944(2)	- 753(2)	6619(2)	52
C12	9208(2)	- 432(2)	8103(2)	48

Tab. 11.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	40(1)	51(1)	50(1)	-10(1)	-5(1)	4(1)
N2	42(1)	50(1)	53(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)
N4	37(1)	47(1)	45(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
N3	38(1)	46(1)	47(1)	4(1)	-5(1)	-1(1)
C6	36(1)	48(1)	46(1)	-4(1)	9(1)	-6(1)
C4	33(1)	60(2)	43(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C5	38(1)	58(2)	47(1)	-9(1)	2(1)	-10(1)
C61	61(2)	54(2)	64(2)	3(1)	4(1)	-11(1)
C41	53(2)	74(2)	62(2)	7(2)	-14(1)	0(1)
C1	36(1)	68(2)	57(2)	-26(1)	-7(1)	6(1)
C3	45(2)	63(2)	63(2)	-12(1)	9(1)	-16(1)
C2	36(1)	85(2)	72(2)	-26(2)	8(1)	-11(1)
C11	59(2)	101(3)	80(2)	-28(2)	-23(2)	20(2)
C31	80(3)	76(2)	95(3)	3(2)	15(2)	-29(2)
B1	54(2)	56(2)	49(2)	3(2)	-8(1)	-4(2)
B2	44(2)	48(2)	64(2)	0(2)	-7(1)	-3(1)

Tab. 11.7: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der H-Atome von 2.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H11	875(37)	134(23)	7446(18)	70
H12	-565(34)	1337(21)	7814(18)	70
H21	-1497(34)	3072(21)	6697(20)	70
H22	-997(34)	3323(21)	5444(19)	70
H2	5095(37)	2980(22)	6445(19)	70
H5	-3309(33)	-345(20)	4682(17)	70
H61A	-2215(34)	-1494(20)	6785(18)	70
H61B	-349(33)	-1443(20)	6620(18)	70
H61C	-1603(33)	-1870(20)	5899(19)	70
H41A	-3865(33)	1612(20)	3769(18)	70
H41B	-2660(33)	2602(20)	4098(18)	70
H41C	-4335(33)	2384(21)	4509(17)	70
H31A	3579(39)	4532(22)	5411(19)	70
H31B	1954(36)	4142(23)	4854(22)	70
H31C	1807(37)	4847(24)	5801(20)	70
H11A	5583(39)	1108(23)	7499(20)	70
H11B	4449(36)	196(25)	7228(19)	70
H11C	4245(38)	933(23)	8186(23)	70

Tab. 11.9: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von 2.3.
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B1	46(1)	41(1)	39(1)	8(1)	8(1)	2(1)
B2	52(1)	55(1)	63(1)	11(1)	15(1)	-5(1)
N1	46(1)	44(1)	42(1)	8(1)	8(1)	4(1)
N2	54(1)	48(1)	48(1)	15(1)	16(1)	5(1)
N3	47(1)	46(1)	53(1)	3(1)	6(1)	-1(1)
N4	48(1)	45(1)	43(1)	5(1)	10(1)	2(1)
N5	45(1)	41(1)	47(1)	8(1)	11(1)	5(1)
N6	49(1)	47(1)	76(1)	10(1)	19(1)	7(1)
N7	46(1)	45(1)	42(1)	9(1)	8(1)	5(1)
N8	52(1)	62(1)	53(1)	20(1)	8(1)	11(1)
C1	53(1)	62(1)	43(1)	4(1)	5(1)	9(1)
C2	70(1)	79(1)	41(1)	16(1)	8(1)	23(1)
C3	73(1)	62(1)	52(1)	28(1)	21(1)	13(1)
C4	64(1)	53(1)	64(1)	-8(1)	0(1)	-4(1)
C5	80(1)	69(1)	53(1)	-13(1)	9(1)	4(1)
C6	64(1)	63(1)	46(1)	1(1)	15(1)	4(1)
C7	52(1)	48(1)	65(1)	19(1)	9(1)	3(1)
C8	47(1)	54(1)	71(1)	4(1)	17(1)	0(1)
C9	55(1)	62(1)	83(1)	26(1)	16(1)	-7(1)
C10	55(1)	52(1)	55(1)	-3(1)	11(1)	4(1)
C11	58(1)	48(1)	91(1)	-4(1)	15(1)	11(1)
C12	49(1)	55(1)	81(1)	23(1)	10(1)	9(1)

Tab. 11.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 2.3, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H21	9673(15)	3667(13)	6693(13)	43(3)
H22	9202(16)	5594(14)	6514(14)	52(3)
H1	4263(15)	2079(13)	4457(14)	48(3)
H2	4870(18)	3782(15)	2585(17)	54(3)
H3	7417(18)	5285(16)	3866(17)	65(4)
H4	8954(18)	6369(16)	9228(16)	62(3)
H5	7352(19)	5581(17)	11097(18)	72(4)
H6	5962(17)	3181(15)	9949(15)	48(3)
H7	5550(17)	- 298(14)	8136(14)	43(3)
H8	1553(17)	1736(15)	7655(15)	56(3)
H9	2738(19)	- 553(17)	8497(17)	63(4)
H10	7585(16)	442(14)	5069(14)	52(3)
H11	9342(18)	-1445(15)	6086(16)	62(3)
H12	9857(18)	- 884(16)	8878(17)	59(3)

Tab. 11.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	411(2)	10495(1)	1606(2)	34(1)
N2	-1171(2)	10216(1)	1247(2)	34(1)
N5	2824(2)	9422(1)	1642(2)	35(1)
N6	3930(2)	9637(1)	3058(2)	44(1)
B	1912(2)	10199(1)	564(3)	33(1)
C3	-2013(2)	10494(1)	2594(3)	42(1)
C2	-987(3)	10949(1)	3829(3)	45(1)
C1	518(3)	10931(1)	3173(3)	45(1)
C9	4436(3)	8846(2)	3762(3)	49(1)
C8	3690(3)	8120(2)	2831(3)	48(1)
C7	2671(2)	8510(1)	1505(3)	42(1)
C10	3083(2)	11046(1)	283(3)	42(1)
C11	2268(3)	11833(2)	-744(4)	64(1)

Tab. 11.12: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	26(1)	35(1)	42(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
N2	26(1)	37(1)	40(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
N5	29(1)	36(1)	41(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
N6	37(1)	51(1)	43(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
B	26(1)	36(1)	40(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
C3	35(1)	50(1)	43(1)	-2(1)	12(1)	1(1)
C2	45(1)	52(1)	40(1)	-11(1)	10(1)	2(1)
C1	37(1)	49(1)	48(1)	-14(1)	4(1)	-5(1)
C9	41(1)	60(1)	44(1)	9(1)	2(1)	10(1)
C8	47(1)	41(1)	58(1)	9(1)	13(1)	9(1)
C7	42(1)	35(1)	50(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C10	33(1)	39(1)	55(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C11	52(2)	47(1)	94(2)	17(1)	14(1)	-2(1)

Tab. 11.13: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der H-Atome für 2.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1	1506(24)	11136(12)	3645(26)	50
H2	-1218(23)	11238(12)	4892(24)	50
H3	-3103(23)	10344(12)	2579(25)	50
H7	1925(24)	8270(14)	535(28)	50
H8	3837(23)	7467(16)	3091(25)	50
H9	5232(26)	8835(12)	4759(28)	50
H10A	3534(25)	11275(14)	1429(29)	50
H10B	4021(26)	10853(14)	- 305(25)	50
H11A	1766(26)	11655(15)	- 1881(29)	50
H11B	3016(24)	12298(15)	- 958(27)	50
H11C	1351(27)	12077(14)	- 206(26)	50

Tab. 11.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.5, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	5411(2)	1648(2)	378(1)	45(1)
N2	5954(2)	2385(2)	352(1)	44(1)
N5	4404(2)	1526(2)	- 184(1)	44(1)
N6	3604(2)	1508(2)	- 372(1)	59(1)
B	4408(3)	1646(3)	258(1)	42(1)
C1	5937(3)	936(3)	451(1)	55(2)
C2	6817(3)	1207(3)	475(1)	61(2)
C3	6806(3)	2113(3)	411(1)	54(2)
C7	5083(3)	1411(2)	- 436(1)	50(1)
C8	4737(3)	1319(2)	- 793(1)	54(1)
C9	3822(3)	1386(3)	- 738(1)	58(2)
C10	3825(3)	907(3)	471(1)	54(2)
C11	3814(3)	948(3)	905(1)	80(2)

Tab. 11.15: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2.5,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	46(2)	32(2)	56(2)	6(1)	-1(2)	0(2)
N2	40(2)	38(2)	53(2)	3(2)	-1(2)	-5(2)
N5	40(2)	36(2)	57(2)	0(1)	0(2)	4(1)
N6	47(2)	73(2)	57(2)	-1(2)	-7(2)	9(2)
B	36(3)	38(2)	53(3)	1(2)	-2(2)	3(2)
C1	50(3)	43(3)	72(3)	12(2)	-2(2)	-1(2)
C2	52(3)	51(3)	81(3)	12(2)	-3(2)	11(2)
C3	38(3)	52(3)	73(3)	1(2)	-4(2)	0(2)
C7	45(3)	40(2)	66(3)	-3(2)	6(2)	1(2)
C8	58(3)	52(3)	52(2)	-4(2)	6(2)	2(2)
C9	52(3)	66(3)	57(3)	-3(2)	-9(2)	4(2)
C10	52(3)	39(3)	71(3)	2(2)	3(2)	-5(2)
C11	84(4)	88(3)	68(3)	23(3)	12(3)	-7(3)

Tab. 11.16: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 2.5, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1	5652(22)	380(22)	478(9)	51(10)
H2	7308(27)	823(27)	500(11)	90(14)
H3	7296(22)	2576(22)	393(8)	56(10)
H7	5678(21)	1406(20)	- 344(8)	43(10)
H8	5062(23)	1207(21)	-1039(8)	70(10)
H9	3362(24)	1366(22)	- 909(11)	65(13)
H10A	4024(22)	325(23)	386(9)	59(11)
H10B	3177(28)	897(25)	373(10)	84(13)
H11A	4434(27)	867(27)	1004(11)	90
H11B	3473(23)	443(24)	1039(10)	90
H11C	3567(24)	1501(25)	1013(10)	90

2.1 Strukturbestimmung von 2,3,4,5,6-Pentamethyl-1,1-diphenyl- 1-silaborazin, 3.1

Aus den systematischen Auslöschungen ($0kl: k+l=2n$ und $h0l: h=2n$) ergab sich die Raumgruppe $Pna2_1$. Die Struktur wurde mit den Direkten Methoden des SHELXTL-Programms gelöst. Eine der Lösungen zeigte die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Verfeinerung der Ortskoordinaten mit fixierten Phenylringen zeigte ein R von 0.109. Weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren schloß bei $R = 0.091$ ab. Einer anschließenden Differenzfouriersynthese konnten 19 H-Atomlagen, einer weiteren die restlichen Wasserstoffatomlagen mit Ausnahme der Methylgruppen C3 und C5 entnommen werden. Die Lagen dieser Methylgruppen wurden rechnerisch erzeugt. Die abschließende Verfeinerung schloß mit einem $R = 0.0655$ ab.

2.2 Strukturbestimmung von 2,4,5,6-Tetramethyl-1,1,3,3-tetra- phenyl-1,3-disilaborazin, 3.2

Die systematischen Auslöschungen ($h0l$: $h+l=2n$ und $0k0$: $k=2n$) führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Mittels des SHELXTL-Programms konnte mit Hilfe der Direkten Methoden aus der berechneten E-Map der besten Lösung die Lage des Sechsrings und die Lage von 21 C-Atomen entnommen werden. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten ($R = 0.33$) und anschließende Differenzfouriersynthese waren alle Nichtwasserstoffatome zu lokalisieren, deren weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.12$ abschloß. Die Lage von 29 H-Atomen konnte einer Differenzfouriersynthese entnommen werden, die Lage der restlichen H-Atome wurden aus einer weiteren Differenzfouriersynthese ersichtlich. Da die Methylgruppen fehlgeordnet vorliegen, wurden sie rechnerisch erzeugt und als starre Gruppen verfeinert. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bis zu $R = 0.092$.

Tab. 12.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensamm-
lung von 3.1 und 3.2

	<u>3.1</u>	<u>3.2</u>
Summenformel	$C_{17}H_{25}B_2N_3Si$	$C_{28}H_{32}B_1N_3Si_2$
Molmasse ($g \cdot mol^{-1}$)	320.69	476.98
Kristallgröße (mm)	$0.2 \times 0.3 \times 0.4$	$0.3 \times 0.25 \times 0.5$
$a(\text{\AA})$	19.351(10)	11.331(6)
$b(\text{\AA})$	14.364(7)	18.815(10)
$c(\text{\AA})$	6.683(3)	13.217(6)
$\beta(^{\circ})$	90	99.41(1)
$V(\text{\AA}^3)$	1858(1)	2780(2)
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/n$
$d_r(g \cdot cm^{-3})$	1.146	1.139
Z	4	4
$F(000)$	688	1016
$\mu(cm^{-1})$	1.23	1.40
Reflexbreite($^{\circ}$)	0.8	0.8
-Geschw.($^{\circ}$)	2.67-29.3	2.4-29.3
2 θ -Bereich($^{\circ}$)	2-50	2-50
gemessene Reflexe	8512	10562
nach Mittelung sym-	2552	4114
metrieunabhängig		
verfeinerte Para-	280	403
meter		
R-Werte: R	0.066	0.092
R_w	0.055	0.077
q		

Tab. 12.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
3.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si	2075	6400	5883	36(1)
N1	2603(1)	6997(2)	4236(4)	40(1)
B2	3341(2)	6927(3)	4190(7)	47(1)
N3	3695(1)	6346(2)	5608(5)	51(1)
B4	3387(2)	5839(3)	7249(6)	44(1)
N5	2641(1)	5826(2)	7455(4)	43(1)
C1	2226(2)	7554(3)	2712(6)	61(1)
C2	3751(2)	7525(3)	2582(6)	82(2)
C3	4455(2)	6252(4)	5360(7)	82(2)
C4	3830(2)	5291(3)	8872(8)	77(2)
C5	2315(2)	5326(3)	9155(6)	63(1)
C16	1507(2)	7216(2)	7304(4)	40(1)
C15	1683(2)	8155(2)	7578(5)	50(1)
C14	1285(2)	8740(2)	8768(6)	65(1)
C13	703(2)	8403(3)	9712(6)	66(2)
C12	514(2)	7492(3)	9472(7)	66(1)
C11	902(2)	6905(2)	8261(5)	48(1)
C26	1507(2)	5542(2)	4495(4)	41(1)
C25	1741(2)	4637(2)	4140(6)	50(1)
C24	1376(2)	4022(2)	2973(6)	63(1)
C23	745(2)	4301(3)	2118(7)	69(2)
C22	501(2)	5188(3)	2447(6)	62(1)
C21	885(2)	5796(2)	3632(6)	52(1)

Tab. 12.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3.1, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si	37(1)	36(1)	34(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
N1	47(2)	40(2)	32(2)	5(2)	-1(2)	-4(1)
B2	53(2)	47(2)	39(2)	-5(2)	4(2)	-8(2)
N3	36(1)	55(2)	61(2)	-9(2)	2(2)	-7(1)
B4	55(3)	41(2)	40(2)	-11(2)	-8(2)	7(2)
N5	44(2)	46(2)	37(2)	6(2)	2(1)	4(1)
C1	68(3)	65(3)	48(2)	21(2)	-7(2)	-9(2)
C2	77(3)	86(3)	74(3)	2(3)	34(3)	-18(2)
C3	41(2)	100(4)	115(5)	3(4)	9(3)	5(2)
C4	60(3)	87(3)	89(3)	14(3)	-20(3)	1(3)
C5	74(3)	55(2)	55(3)	17(2)	9(3)	11(2)
C16	40(2)	41(2)	38(2)	2(2)	-5(2)	3(1)
C15	53(2)	48(2)	48(2)	0(2)	-4(2)	-3(2)
C14	78(3)	39(2)	66(3)	-13(2)	-14(3)	13(2)
C13	64(3)	79(3)	59(3)	-13(2)	-2(2)	29(2)
C12	54(3)	77(3)	67(3)	-1(2)	15(2)	5(2)
C11	34(2)	55(2)	54(2)	-1(2)	1(2)	1(2)
C26	46(2)	44(2)	36(2)	0(2)	2(2)	-8(2)
C25	55(2)	44(2)	52(2)	-6(2)	3(2)	-8(2)
C24	72(3)	48(2)	70(3)	-11(2)	16(2)	-12(2)
C23	68(3)	72(3)	67(3)	-22(3)	10(3)	-35(3)
C22	55(2)	79(3)	51(2)	-8(2)	-6(2)	-19(2)
C21	52(2)	53(2)	50(2)	1(2)	-1(2)	-3(2)

Tab. 12.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
für 3.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1A	2324(18)	7311(25)	1503(56)	70
H1B	1712(18)	7588(23)	3106(59)	70
H1C	2401(18)	8121(26)	2595(67)	70
H2A	3549(18)	7473(23)	1202(61)	70
H2B	4195(20)	7294(24)	1960(57)	70
H2C	3818(18)	8232(24)	3243(59)	70
H3A	4698(20)	6884(27)	5609(61)	80
H3B	4516(18)	5986(23)	4258(59)	80
H3C	4707(20)	5896(29)	5764(72)	80
H4A	3693(20)	5459(27)	10172(69)	80
H4B	4277(19)	5511(25)	8658(70)	80
H4C	3674(20)	4734(26)	9307(63)	80
H5A	1855(19)	5246(25)	9056(68)	80
H5B	2408(19)	5635(28)	10385(69)	80
H5C	2458(19)	4688(27)	9275(67)	80
H11	761(18)	6192(25)	8072(54)	60
H12	213(21)	7164(26)	10096(63)	70
H13	427(18)	8765(23)	10476(60)	70
H14	1388(18)	9288(23)	8863(59)	70
H15	2046(17)	8350(23)	6907(55)	60
H21	695(18)	6350(23)	3773(61)	60
H22	- 13(18)	5475(20)	1795(56)	70
H23	485(19)	3818(25)	1409(56)	80
H24	1531(17)	3418(23)	2662(59)	70
H25	2187(17)	4371(22)	4848(54)	60

Tab. 12.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
3.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	1638(1)	1802(1)	1010(1)	39(1)
N1	1334(2)	2673(2)	1265(2)	44(1)
Si2	292(1)	2974(1)	1973(1)	44(1)
N3	- 340(2)	2234(2)	2450(2)	48(1)
R4	- 132(3)	1494(2)	2263(3)	43(1)
N5	679(2)	1280(1)	1590(2)	44(1)
C1	2030(5)	3215(2)	803(4)	65(2)
C3	-1189(5)	2432(3)	3149(4)	69(2)
C4	- 807(4)	916(3)	2817(4)	66(2)
C5	816(4)	511(2)	1386(4)	62(2)
C11	508(4)	2036(2)	-1051(3)	59(2)
C12	229(4)	1890(3)	-2082(4)	75(2)
C13	824(4)	1388(3)	-2532(3)	76(2)
C14	1722(4)	992(2)	-1938(3)	66(2)
C15	2005(3)	1130(2)	- 894(3)	50(1)
C16	1395(3)	1638(2)	- 413(3)	44(1)
C21	3470(4)	1299(2)	2568(3)	57(2)
C22	4616(4)	1122(3)	3035(4)	74(2)
C23	5538(4)	1203(3)	2513(5)	82(2)
C24	5358(4)	1457(3)	1528(5)	76(2)
C25	4195(3)	1644(2)	1040(3)	56(2)
C26	3229(3)	1561(2)	1564(3)	43(1)
C31	2164(4)	3326(2)	3588(3)	62(2)
C32	2744(4)	3710(2)	4433(4)	68(2)
C33	2245(4)	4299(2)	4756(3)	61(2)
C34	1156(4)	4536(2)	4251(4)	63(2)
C35	565(3)	4149(2)	3433(3)	58(2)
C36	1043(3)	3543(2)	3062(3)	46(1)
C41	- 820(4)	4231(2)	968(4)	67(2)
C42	-1714(4)	4627(3)	357(4)	87(2)
C43	-2727(4)	4260(3)	- 98(4)	89(2)
C44	-2850(4)	3555(3)	44(4)	80(2)
C45	-1954(4)	3172(2)	679(3)	65(2)
C46	- 917(3)	3517(2)	1155(3)	50(1)

Tab.12.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3.2,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	36(1)	38(1)	44(1)	-2(1)	7(1)	2(1)
Si2	41(1)	38(1)	52(1)	-5(1)	7(1)	3(1)
N1	43(2)	36(2)	56(2)	1(1)	13(1)	-1(1)
N5	41(2)	36(2)	54(2)	-4(1)	8(1)	2(1)
N3	40(2)	49(2)	57(2)	-5(2)	15(1)	3(1)
B4	32(2)	48(3)	47(3)	-2(2)	2(2)	-1(2)
C1	72(3)	46(3)	84(4)	3(2)	29(3)	-5(2)
C3	67(3)	61(3)	85(4)	-10(3)	35(3)	6(3)
C4	61(3)	54(3)	89(4)	-3(3)	27(3)	-8(2)
C5	67(3)	39(2)	86(3)	-8(2)	33(2)	-3(2)
C11	58(2)	62(3)	55(3)	9(2)	6(2)	2(2)
C12	75(3)	85(4)	57(3)	10(3)	-9(2)	-1(3)
C13	85(3)	95(4)	43(3)	2(3)	-3(2)	-33(3)
C14	75(3)	65(3)	64(3)	-26(2)	22(2)	-26(2)
C15	50(2)	48(2)	54(2)	-5(2)	10(2)	-8(2)
C16	46(2)	41(2)	44(2)	4(2)	7(2)	-4(2)
C26	39(2)	41(2)	48(2)	-5(2)	5(2)	1(2)
C25	45(2)	64(3)	63(3)	-12(2)	17(2)	-8(2)
C24	40(2)	86(4)	105(4)	-31(3)	18(3)	-7(2)
C23	50(3)	87(4)	100(4)	-10(3)	-13(3)	-16(3)
C22	57(3)	82(3)	77(3)	9(3)	-7(2)	5(3)
C21	48(2)	66(3)	55(3)	3(2)	3(2)	1(2)
C36	45(2)	39(2)	53(2)	-5(2)	6(2)	0(2)
C35	55(2)	52(3)	67(3)	-8(2)	5(2)	9(2)
C34	69(3)	49(3)	71(3)	-20(2)	15(2)	1(2)
C33	69(3)	50(3)	63(3)	-11(2)	10(2)	-16(2)
C32	60(3)	66(3)	71(3)	7(2)	-12(2)	1(2)
C31	59(3)	50(3)	74(3)	-9(2)	0(2)	10(2)
C46	45(2)	51(2)	53(2)	-4(2)	5(2)	9(2)
C45	60(3)	72(3)	61(3)	4(2)	3(2)	4(2)
C44	59(3)	111(4)	65(3)	-2(3)	-6(2)	5(3)
C43	86(3)	108(4)	66(3)	15(3)	-4(3)	39(3)
C42	97(4)	73(3)	84(4)	16(3)	-6(3)	25(3)
C41	70(3)	58(3)	68(3)	7(2)	-2(2)	12(2)

Tab. 12.7: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 3.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1A	2116(40)	3588(23)	1142(23)	80
H1B	1581(33)	3458(21)	164(29)	80
H1C	2706(34)	3047(21)	616(29)	80
H3A	-1339(34)	2872(20)	3140(29)	80
H3B	-957(38)	2235(23)	3851(34)	80
H3C	-1958(31)	2242(20)	2929(29)	80
H4A	-540(36)	466(23)	2821(34)	80
H4B	-1512(32)	817(20)	2494(29)	80
H4C	-946(37)	1012(23)	3480(34)	80
H5A	1288(32)	436(20)	886(29)	80
H5B	99(33)	236(20)	1198(29)	80
H5C	1131(34)	219(22)	2066(32)	80
H11	80(31)	2440(19)	-691(28)	70
H12	-296(33)	2187(21)	-2423(30)	80
H13	589(32)	1287(20)	-3236(29)	80
H14	2078(34)	639(20)	-2175(31)	80
H15	2569(30)	913(19)	-515(27)	70
H21	2831(34)	1211(21)	2973(30)	70
H22	4732(35)	910(22)	3796(32)	90
H23	6253(35)	1066(22)	2887(31)	90
H24	5871(35)	1550(22)	1042(31)	90
H25	4076(31)	1847(19)	335(27)	70
H31	2483(33)	2912(20)	3362(29)	80
H32	3384(32)	3527(20)	4820(29)	80
H33	2615(30)	4584(19)	5321(28)	70
H34	837(29)	4904(20)	4495(27)	70
H35	-65(30)	4305(18)	3106(28)	70
H41	-183(32)	4504(19)	1355(30)	80
H42	-1510(35)	5180(24)	106(31)	100
H43	-3207(36)	4496(22)	-559(33)	100
H44	-3491(35)	3295(22)	-258(32)	90
H45	-2031(33)	2639(20)	766(30)	80

3 Kristallstrukturbestimmung von 1,2,5,7-Tetra(tert.butyl)-
2,4,6,8-tetramethyloctahydro-1,3,5,7-tetraza-1,3,5,7-tetra-
borocin, 4.1

Die systematischen Auslöschungen ($0k0: k=2n$ und $h0l: l=2n$) führten zur Raumgruppe $P2_1/c$. Direkte Methoden des SHELXTL-Programms lieferten die Lagen der Ringatome und von 19 C-Atomen. Einer Differenzfouriersynthese konnte man die Lagen der fehlenden Nichtwasserstoffatome entnehmen, deren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.27$ abschloß. Nach weiteren Verfeinerungszyklen mit schrittweise eingeführten anisotropen Temperaturfaktoren waren die Lagen von 25 H-Atomen einer Differenzfouriersynthese zu entnehmen. Eine weitere Differenzfouriersynthese führte zu allen H-Atomlagen. Die Verfeinerung mit fixierten U_i -Werten für die Wasserstoffatome schloß bei $R = 0.073$ ab.

Tab. 13.1: Zusammenfassung der kristallographischen Daten und
Angaben zur Datensammlung von 4.1 und 5.1

	<u>4.1</u>	<u>5.1</u>
Summenformel	$C_{20}H_{48}B_4N_4$	$C_{22}H_{45}B_2N_3$
Molmasse(gmol ⁻¹)	387.2	372.6
Kristallgröße(mm)	0.3×0.3×0.4	0.3×0.3×0.6
a(Å)	9.456(4)	24.712(8)
b(Å)	29.822(20)	11.443(3)
c(Å)	10.534(6)	17.320(4)
β(°)	116.84(4)	99.12(2)
V(Å ³)	2650.7(26)	4838(2)
d _r (gcm ⁻³)	0.97	1.03
F(000)	864	1644
Z	4	8
μ(cm ⁻¹)	0.52	0.54
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c
2θ-Bereich(°)	2-45	3-45
Meßgeschw.(°/min)	2.4-29.3	3-29.3
Reflexbreite(°)	1.1	0.8
gemessene Reflexe	7918	7006
sym. unabh. Reflexe	3024	3156
Zahl der Parameter	397	379
R-Werte: R	0.0726	0.056
R _w	0.0655	0.052
g	0.0003	0.0003

Tab. 13.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
4.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	3709(2)	3424(1)	4041(2)	48(1)
N2	3150(2)	4029(1)	2258(2)	48(1)
N3	492(2)	3703(1)	1586(2)	50(1)
N4	1531(2)	3857(1)	4163(2)	49(1)
B1	2386(4)	3415(1)	4316(3)	54(1)
B2	4141(3)	3875(1)	3647(3)	49(1)
B3	1816(3)	3721(1)	1316(3)	48(1)
B4	542(3)	3998(1)	2781(3)	51(1)
C1	4830(3)	3036(1)	4244(3)	58(1)
C2	3400(3)	4450(1)	1601(3)	65(1)
C3	-1033(3)	3457(1)	686(3)	73(1)
C4	1695(3)	4078(1)	5518(3)	69(1)
C5	1680(4)	2991(1)	4737(4)	93(2)
C6	5641(3)	4126(1)	4834(3)	74(1)
C7	2074(4)	3450(1)	134(3)	72(1)
C8	-523(4)	4440(1)	2327(3)	77(2)
C11	5910(4)	3144(1)	3566(3)	79(2)
C12	5855(4)	2952(1)	5832(3)	93(2)
C13	3938(4)	2615(1)	3520(3)	84(2)
C21	4878(4)	4399(1)	1372(4)	100(2)
C22	1992(4)	4529(1)	144(4)	94(2)
C31	-743(4)	2975(1)	416(4)	104(2)
C32	-2049(4)	3438(1)	1481(4)	96(2)
C41	2075(4)	4571(1)	5565(4)	94(2)
C42	160(4)	4007(1)	5669(3)	102(2)
C23	3529(4)	4862(1)	2506(4)	95(2)
C43	3045(4)	3855(1)	6810(3)	102(2)
C33	-1951(4)	3707(1)	-727(3)	117(2)

Tab. 13.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 4.1,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	51(1)	43(1)	47(1)	5(1)	22(1)	11(1)
N2	54(1)	42(1)	51(1)	4(1)	26(1)	-2(1)
N3	42(1)	56(1)	47(1)	-8(1)	16(1)	-5(1)
N4	50(1)	59(1)	43(1)	-4(1)	24(1)	4(1)
B1	61(2)	60(2)	45(2)	6(1)	27(2)	6(2)
B2	45(2)	53(2)	57(2)	-9(1)	30(2)	2(1)
B3	56(2)	46(2)	39(1)	9(1)	19(1)	10(1)
B4	44(2)	49(2)	63(2)	-5(1)	27(2)	-2(1)
C1	72(2)	51(1)	54(1)	9(1)	30(1)	23(1)
C2	74(2)	47(1)	84(2)	19(1)	45(2)	-1(1)
C3	51(2)	85(2)	68(2)	-22(2)	14(1)	-17(1)
C4	59(2)	100(2)	53(2)	-20(2)	30(1)	7(2)
C5	111(3)	84(2)	110(3)	36(2)	74(2)	13(2)
C6	54(2)	76(2)	82(2)	-14(2)	22(2)	-9(1)
C7	84(2)	81(2)	56(2)	-9(1)	37(2)	-2(2)
C8	68(2)	71(2)	82(2)	-11(2)	25(2)	17(2)
C11	79(2)	80(2)	92(2)	6(2)	51(2)	28(2)
C12	106(3)	98(2)	69(2)	22(2)	35(2)	51(2)
C13	109(3)	55(2)	97(2)	5(2)	53(2)	19(2)
C21	98(3)	86(2)	142(3)	26(2)	77(3)	-7(2)
C22	109(3)	77(2)	96(2)	44(2)	47(2)	19(2)
C31	88(3)	90(2)	139(3)	-55(2)	56(2)	-41(2)
C32	57(2)	109(2)	124(3)	-37(2)	44(2)	-32(2)
C41	85(3)	104(3)	93(3)	-52(2)	39(2)	-6(2)
C42	82(2)	154(3)	90(2)	-19(2)	56(2)	8(2)
C23	103(3)	50(2)	135(3)	3(2)	57(2)	-10(2)
C43	92(3)	162(3)	52(2)	-15(2)	33(2)	9(2)
C33	83(3)	160(4)	73(2)	-24(2)	4(2)	-7(3)

Tab. 13.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 4.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H111	5348(30)	3197(8)	2571(25)	90
H112	6516(30)	3387(8)	4011(26)	90
H113	6694(33)	2895(9)	3749(28)	90
H121	5190(29)	2886(7)	6218(25)	90
H122	6447(31)	3241(8)	6317(26)	90
H123	6360(33)	2666(9)	5918(29)	90
H131	3168(29)	2656(8)	2577(25)	90
H132	3436(29)	2506(8)	3954(26)	90
H133	4702(30)	2405(8)	3538(26)	90
H211	5283(29)	4670(8)	1253(25)	90
H212	4868(32)	4109(9)	714(28)	90
H213	5711(28)	4370(8)	2207(25)	90
H221	2049(33)	4791(10)	- 248(30)	90
H222	1768(29)	4269(8)	- 618(25)	90
H223	939(35)	4539(9)	140(29)	90
H231	3667(30)	5129(8)	2054(26)	90
H233	4343(29)	4864(8)	3342(25)	90
H232	2581(30)	4910(8)	2626(26)	90
H311	- 1733(34)	2804(9)	- 40(28)	90
H312	- 22(29)	2789(8)	1353(25)	90
H313	- 144(30)	2956(8)	- 128(24)	90
H321	- 2367(29)	3751(7)	1576(25)	90
H322	- 1464(30)	3282(8)	2418(25)	90
H323	- 3017(30)	3287(8)	898(26)	90
H331	- 1358(30)	3748(7)	- 1217(25)	90
H332	- 2311(32)	4011(9)	- 406(29)	90
H333	- 2905(29)	3540(8)	- 1340(26)	90
H411	2219(32)	4690(9)	6430(30)	90
H412	2977(29)	4641(8)	5369(25)	90
H413	1372(35)	4743(9)	4831(30)	90
H421	- 572(29)	4146(8)	4930(25)	90
H422	182(29)	4196(8)	6527(25)	90
H423	0(30)	3646(8)	5808(25)	90
H431	3895(31)	3913(8)	6788(27)	90
H432	3242(32)	3965(9)	7719(29)	90
H433	2610(28)	3541(8)	6765(25)	90
H51	981(36)	2849(10)	3901(29)	90
H52	1000(35)	3089(9)	5120(29)	90
H53	2381(35)	2806(10)	5312(30)	90
H61	5256(30)	4343(8)	5327(26)	90
H62	6126(30)	4348(8)	4511(25)	90
H63	6185(29)	3941(8)	5493(25)	90
H71	2253(30)	3158(8)	406(26)	90
H72	2901(29)	3584(8)	- 15(24)	90
H73	1136(30)	3429(8)	- 787(26)	90
H81	244(32)	4706(9)	2556(29)	90
H82	- 1374(29)	4393(8)	1270(25)	90
H83	- 825(28)	4551(8)	3001(25)	90

4 Strukturbestimmung von 1-tert. Butyl-2,3-ditetramethylpiperidino-azadi-boriridin, 5.1

Die systematischen Auslöschungen lauteten hkl mit $h+k=2n$ und $h0l$ mit $l=2n$. Der Wilson-Test entschied zwischen $C2/c$ und Cc zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$. Die Struktur wurde mit dem Direkte-Methoden-Programm des SHELXTL-Programm-Pakets gelöst. Der besten Lösung konnten die Lagen von 2 B, 3 N, 1 C der tert. Butylgruppe und 7 bzw. 6 C-Atomen der tmp-Reste entnommen werden. Verfeinerung der Atomlagen und anschließende Differenzfouriersynthese lieferte die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Nach Verfeinerung der Atomlagen ($R = 0.15$) und weiterer Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.13$) zeigte eine Differenzfouriersynthese die Lage von 14 H-Atomen. Eine darauffolgende Verfeinerung und weitere Differenzfouriersynthese führte zu den restlichen H-Atomlagen. Verfeinerung bis zur Konvergenz mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome endete bei $R = 0.056$.

Tab. 14.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
5.1 mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
B2	1224(1)	2332(2)	573(1)	33(1)
B3	1165(1)	1021(2)	215(1)	34(1)
N1	1001(1)	2098(1)	-215(1)	35(1)
N2	1342(1)	3353(1)	1075(1)	33(1)
N3	1198(1)	- 216(1)	171(1)	38(1)
C1	788(1)	2766(2)	- 947(1)	45(1)
C2	1002(1)	2261(2)	-1655(1)	59(1)
C3	162(1)	2757(2)	-1080(1)	67(1)
C4	996(1)	4023(2)	- 832(1)	64(1)
C21	916(1)	3713(2)	1544(1)	39(1)
C22	1045(1)	4949(2)	1867(1)	51(1)
C23	1628(1)	5092(2)	2285(1)	59(1)
C24	2019(1)	4760(2)	1740(1)	51(1)
C25	1933(1)	3515(1)	1420(1)	40(1)
C26	2162(1)	2631(2)	2059(1)	56(1)
C27	2259(1)	3374(2)	750(1)	60(1)
C28	362(1)	3751(2)	1010(1)	56(1)
C29	857(1)	2867(2)	2212(1)	61(1)
C31	1548(1)	- 786(2)	866(1)	45(1)
C32	1480(1)	-2125(2)	878(1)	63(1)
C33	1496(1)	-2700(2)	95(1)	70(1)
C34	1023(1)	-2202(2)	- 460(1)	61(1)
C35	1056(1)	- 872(2)	- 587(1)	43(1)
C36	1484(1)	- 631(2)	-1109(1)	57(1)
C37	490(1)	- 482(2)	- 978(1)	60(1)
C38	1371(1)	- 345(2)	1621(1)	58(1)
C39	2151(1)	- 482(2)	870(1)	59(1)

Tab. 14.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 5.1,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B2	30(1)	36(1)	32(1)	4(1)	6(1)	0(1)
B3	34(1)	37(1)	30(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
N1	39(1)	35(1)	31(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N2	35(1)	31(1)	32(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
N3	49(1)	30(1)	33(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C1	56(1)	45(1)	30(1)	6(1)	-2(1)	8(1)
C2	84(2)	59(1)	34(1)	7(1)	6(1)	10(1)
C3	62(1)	78(2)	54(1)	8(1)	-9(1)	19(1)
C4	99(2)	45(1)	46(1)	14(1)	4(1)	4(1)
C21	41(1)	40(1)	38(1)	-2(1)	9(1)	3(1)
C22	54(1)	46(1)	53(1)	-14(1)	7(1)	9(1)
C23	64(1)	45(1)	65(1)	-25(1)	0(1)	1(1)
C24	46(1)	44(1)	61(1)	-11(1)	-2(1)	-6(1)
C25	36(1)	38(1)	45(1)	-8(1)	3(1)	-2(1)
C26	50(1)	47(1)	64(1)	-6(1)	-9(1)	7(1)
C27	42(1)	71(1)	68(1)	-17(1)	14(1)	-10(1)
C28	41(1)	64(1)	61(1)	-14(1)	6(1)	5(1)
C29	68(1)	65(1)	57(1)	8(1)	26(1)	4(1)
C31	59(1)	32(1)	41(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
C32	89(2)	34(1)	59(1)	3(1)	-4(1)	-1(1)
C33	104(2)	28(1)	74(2)	-2(1)	2(1)	0(1)
C34	89(2)	42(1)	52(1)	-16(1)	8(1)	-22(1)
C35	54(1)	37(1)	37(1)	-8(1)	4(1)	-11(1)
C36	76(1)	50(1)	47(1)	-10(1)	14(1)	-8(1)
C37	64(1)	59(1)	51(1)	-9(1)	-7(1)	-15(1)
C38	84(2)	48(1)	38(1)	5(1)	4(1)	-1(1)
C39	59(1)	52(1)	61(1)	5(1)	-8(1)	5(1)

Tab. 14.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 5.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H2A	874(7)	2757(17)	-2103(10)	70
H2B	860(7)	1492(15)	-1766(11)	70
H2C	1434(7)	2243(16)	-1564(10)	70
H3A	7(8)	3159(18)	-661(12)	70
H3B	20(7)	3170(16)	-1550(10)	70
H3C	6(8)	1946(16)	-1133(10)	70
H4A	846(7)	4501(17)	-1259(11)	70
H4B	910(7)	4379(16)	-350(11)	70
H4C	1423(7)	4026(16)	-788(10)	70
H22A	990(8)	5480(18)	1420(12)	70
H22B	779(8)	5088(16)	2207(11)	70
H23A	1683(7)	5867(15)	2439(10)	60
H23B	1676(7)	4563(15)	2766(10)	60
H24A	1948(7)	5277(15)	-1261(10)	60
H24B	2411(7)	4830(15)	1981(10)	60
H26A	2003(7)	2725(15)	2536(10)	60
H26B	2563(7)	2713(16)	2158(10)	60
H26C	2090(7)	1843(15)	1906(10)	60
H27A	2130(7)	3898(15)	340(10)	60
H27B	2215(7)	2582(15)	523(10)	60
H27C	2659(7)	3514(15)	951(10)	60
H28A	385(7)	4283(15)	572(10)	60
H28B	66(7)	3996(15)	1319(10)	60
H28C	256(7)	2995(16)	800(10)	60
H29A	1185(7)	2836(16)	2604(10)	60
H29B	526(7)	3075(16)	2453(9)	60
H29C	803(7)	2113(16)	2030(10)	60
H32A	1777(7)	-2399(16)	1272(10)	60
H32B	1112(7)	-2281(15)	1047(10)	60
H33A	1455(7)	-3531(15)	169(10)	60
H33B	1880(7)	-2532(15)	-89(10)	60
H34A	999(7)	-2545(15)	-964(9)	60
H34B	664(7)	-2339(15)	-255(10)	60
H36A	1364(7)	-885(16)	-1636(10)	60
H36B	1563(7)	226(15)	-1128(10)	60
H36C	1837(7)	-1021(16)	-925(10)	60
H37A	217(7)	-664(15)	-670(10)	60
H37B	387(7)	-863(15)	-1503(10)	60
H37C	464(7)	375(18)	-1076(11)	60
H38A	975(8)	-452(17)	1615(11)	60
H38B	1434(7)	497(18)	1702(11)	60
H38C	1569(7)	-810(15)	2073(10)	60
H39A	2353(7)	-781(15)	1344(10)	60
H39B	2212(7)	369(15)	873(9)	60
H39C	2300(7)	-822(16)	406(11)	60

5.1 Strukturbestimmung von 2-tert. Butyl-3,3-dibrom-1,5,5,9,9-pentamethyl-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3,5]nonan, 6.1

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt.

Aus den beobachteten systematischen Auslöschungen ($hk0$: $h=2n$ und $0kl$: $k+l=2n$) ergab sich die Raumgruppe $Pnma$. Mittels des SHELXTL-Programms konnte mit Direkten Methoden aus der berechneten E-Map der besten Lösung die Lage des Br-Atoms entnommen werden. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten ($R = 0.35$) und anschließender Differenzfouriersynthese waren alle Nichtwasserstoffatome zu sehen ($R = 0.14$), deren weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.064$ abschloß.

Die Positionen der H-Atome der Methylgruppen am tmp-Ring und der nicht auf der Spiegelebene liegenden CH_3 -Gruppen des tert. Butylrestes wurden rechnerisch erzeugt und als starre Gruppen verfeinert. Die restlichen H-Atome des tmp-Rings konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die Zuordnung der H-Atome der borgebundenen Methylgruppe und der CH_3 -Gruppe auf der Spiegelebene erfolgte nur unvollständig, da die H-Atome ungeordnet vorliegen. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.047$.

5.2 Strukturbestimmung von 1-tert-Butyl-2- α -3,3,4,4-tetracyan-1,2-azaboretidin, 6.2

Aus der besten Multan-Lösung ließen sich die Lagen aller Nichtwasserstoffatome entnehmen. Die Verfeinerung wurde mit dem SHELXTL-Programm vorgenommen. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten ($R = 0.15$) und weiterer Verfeinerung mit schrittweise eingeführten anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.10$) zeigte eine anschließende Differenzfouriersynthese die Lagen aller H-Atome. Die Verfeinerung mit isotropem fixiertem $U_1 = 7$ für die H-Atome endete bei $R = 0.054$.

5.3 Strukturbestimmung von 1',3'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-dispiro[fluoren-9,2'-(1',3'-diboretan)-4',9'-'-fluoren], 6.3

Mit dem SHELXTL-Programm konnten mit Direkten Methoden aus der berechneten E-Map der besten Lösung die Lagen von 25 Nichtwasserstoffatomen entnommen werden. Nach Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten ($R = 0.36$) und anschließender Differenzfouriersynthese waren die Lagen aller Nichtwasserstoffatome zu erkennen, deren Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.10$ führte. Die CH_3 -Gruppen wurden berechnet und als starre Gruppen verfeinert ($R = 0.095$). Die anschließende Differenzfouriersynthese lieferte die Lagen der Wasserstoffe am Fluorenring. Die weitere Verfeinerung mit fixierten U_1 für die H-Atome konvergierte bei $R = 0.094$.

5.4 Strukturbestimmung von 2,4-Bis(tmp)-1,3,2,4-diselenadi- boretan, 6.4

Die gemessenen Intensitäten wurden anhand einer empirisch durchgeführten Absorptionskorrektur korrigiert.

Aus den systematischen Auslöschungen ($h0l: h+l=2n$ und $0k0: k=2n$) ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$. Mit Hilfe der Patterson-Synthese konnte die Lage des Se-Atoms ermittelt werden. Die Verfeinerung der Atomlagen ($R = 0.28$) und anschließende Differenzfouriersynthese ließ alle Nichtwasserstoffatomlagen erkennen, deren Verfeinerung mit isotropen ($R = 0.14$) und anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.05$) durchgeführt wurde. Eine anschließende Differenzfouriersynthese zeigte alle H-Atomlagen. Die Verfeinerung mit fixiertem U_i für die H-Atome konvergierte bei $R = 0.036$.

Tab. 15.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung von 6.1 - 6.4

Verbindung	6.1	6.2	6.3	6.4
Summenformel	$C_{14}H_{30}B_2Br_2N_2$	$C_{19}H_{27}BN_6$	$C_{38}H_{52}B_2N_2Si_4$	$C_{18}H_{36}B_2N_2Se_2$
Molmasse (g mol ⁻¹)	407.84	349.8	670.82	460.04
Kristallgröße (mm)	0.3 × 0.3 × 0.5	0.3 × 0.3 × 0.15	0.3 × 0.4 × 0.6	0.3 × 0.2 × 0.3
Zelldaten:				
a (Å)	13.538(5)	8.520(4)	10.397(3)	8.773(3)
b (Å)	12.661(3)	10.221(4)	10.715(4)	11.326(4)
c (Å)	10.790(5)	13.014(5)	18.557(6)	11.379(4)
α [°]	90	95.35(3)	88.75(3)	90
β [°]	90	99.01(3)	88.54(2)	103.78(3)
γ [°]	90	108.36(3)	76.07(2)	90
Zellvolumen (Å ³)	1849.4(11)	1048.2(7)	2005.7(11)	1098.1(6)
Dichte d _r (g cm ⁻³)	1.46	1.10	1.11	1.39
F(000)	832	188	696	
Zahl der Moleküle pro EZ	4	2	2	2
Absorptionskoeffizient μ _{Mol} (cm ⁻¹)	43.34	0.33	1.10	33.35
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	monoklin

Tab. 15.1: Fortsetzung

	6.1	6.2	6.3	6.4
Raumgruppe	Pnma	$\bar{p}\bar{1}$	$\bar{p}\bar{1}$	$P2_1/n$
2 θ -Bereich($^\circ$)	2.5 - 50	2 - 45	2 - 50	2 - 50
Meßgeschw. ($^\circ/\text{min}$)	2.0 - 29.3	2.8 - 29.3	2.0 - 29.3	2.0 - 29.3
Reflexbreite($^\circ$)	0.9	1.2	0.8	0.8
Zahl der vermessenen	3790	2720	5822	2859
Reflexe				
nach Mitteilung symme-	1305	2490	5822	1651
trieunabhängiger				
verfeinerte Parameter	135	316	493	163
R-Werte: R	0.047	0.0536	0.0937	0.0364
R_w	0.047	0.0535	0.0836	0.0378
S		0.0003	0.0003	0.00047

Tab. 15.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br	6663(4)	3751(5)	-0306(5)	69(2)
B1	7621(5)	2500	-0116(7)	47(2)
B2	9162(5)	2500	0021(7)	48(2)
N1	8494(3)	2500	-0940(5)	48(2)
N2	8407(3)	2500	1129(4)	42(2)
C1	8625(5)	2500	-2294(6)	59(3)
C2	7637(10)	2500	-2943(10)	126(6)
C3	9194(5)	1520(5)	-2661(5)	93(3)
C4	8483(3)	3536(4)	1921(5)	57(2)
C5	9319(4)	3468(6)	2866(5)	78(2)
C6	9296(7)	2500	3682(8)	93(4)
C7	8741(4)	4480(4)	1067(6)	77(2)
C8	7504(4)	3748(4)	2618(6)	75(2)
C9	10336(5)	2500	0096(10)	71(3)

Tab. 15.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br	56(3)	72(4)	79(4)	16(3)	-1(3)	19(2)
B1	42(4)	49(4)	51(5)	0	-4(3)	0
B2	36(3)	59(4)	49(5)	0	9(3)	0
N1	39(3)	63(3)	41(3)	0	3(3)	0
N2	36(2)	51(3)	39(3)	0	0(2)	0
C1	53(4)	82(5)	41(4)	0	8(3)	0
C2	72(6)	261(16)	45(6)	0	-6(6)	0
C3	118(5)	106(5)	55(4)	-15(4)	14(4)	8(4)
C4	52(2)	57(3)	61(3)	-16(2)	1(2)	-6(2)
C5	68(3)	99(5)	65(4)	-25(3)	-6(3)	-9(3)
C6	68(5)	153(10)	57(5)	0	-20(5)	0
C7	79(4)	54(3)	97(5)	-9(3)	2(4)	-15(3)
C8	72(3)	78(4)	74(4)	-24(4)	10(3)	-2(3)
C9	46(4)	96(6)	70(5)	0	8(4)	0

Tab. 15.4: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 6.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H3A	9198(5)	1441(5)	-3546(5)	117(8)
H3B	8894(5)	0910(5)	-2290(5)	117(8)
H3C	9860(5)	1589(5)	-2366(5)	117(8)
H7A	8269(4)	4594(4)	0417(6)	117(8)
H7B	9373(4)	4318(4)	0711(6)	117(8)
H7C	8794(4)	5107(4)	1563(6)	117(8)
H8A	6937(4)	3611(4)	2109(6)	117(8)
H8b	7562(4)	4495(4)	2757(6)	117(8)
H8C	7431(4)	3392(4)	3398(6)	117(8)
H21	7691(62)	2500	-3440(69)	70
H22	7146(74)	2500	-2695(94)	70
H51	9996(37)	3492(35)	2414(44)	70
H52	9283(37)	4105(38)	3354(43)	70
H61	9960(53)	2500	4160(62)	70
H62	8611(53)	2500	4398(64)	70
H91	10567(46)	2500	-0430(54)	70
H92	10834(61)	2500	0821(84)	70
H93	10516(36)	3183(42)	16(45)	70

Tab. 15.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
6.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
B	2790(3)	1383(2)	2582(1)	35(1)
N	3998(2)	2433(2)	2211(1)	40(1)
N1	2406(2)	- 44(1)	2687(1)	36(1)
N11	-1304(3)	1376(2)	1574(2)	70(1)
N12	1336(3)	3146(2)	4752(2)	84(1)
N14	-1869(2)	-2096(2)	2484(2)	67(1)
N15	2019(3)	- 170(2)	5296(1)	71(1)
C1	5356(2)	3534(2)	3018(1)	44(1)
C2	7001(3)	3930(2)	2605(2)	59(1)
C3	6797(3)	4283(2)	1487(2)	69(1)
C4	5434(3)	3084(3)	745(2)	64(1)
C5	3721(3)	2672(2)	1081(1)	51(1)
C6	5633(3)	2901(2)	4026(2)	57(1)
C7	4883(3)	4828(2)	3306(2)	62(1)
C8	2549(3)	1309(2)	405(2)	67(1)
C9	2865(4)	3774(3)	920(2)	73(1)
C10	1070(2)	1377(2)	3114(1)	40(1)
C11	- 299(3)	1363(2)	2274(2)	46(1)
C12	1198(3)	2351(2)	4039(2)	51(1)
C13	1049(2)	- 140(2)	3281(1)	38(1)
C14	- 590(3)	-1259(2)	2848(1)	45(1)
C15	1580(2)	- 193(2)	4418(2)	47(1)
C20	3015(3)	-1229(2)	2397(2)	48(1)
C21	1793(3)	-2203(2)	1422(2)	69(1)
C22	3095(4)	-2044(3)	3315(2)	87(1)
C23	4775(3)	- 614(2)	2158(2)	64(1)

Tab. 15.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.2,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B	40(1)	40(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	12(1)
N	48(1)	40(1)	25(1)	7(1)	5(1)	8(1)
N1	41(1)	39(1)	29(1)	7(1)	8(1)	14(1)
N11	71(1)	76(1)	67(1)	6(1)	-4(1)	38(1)
N12	92(2)	78(1)	71(1)	-21(1)	27(1)	17(1)
N14	56(1)	56(1)	76(1)	5(1)	6(1)	5(1)
N15	76(1)	98(1)	38(1)	17(1)	8(1)	27(1)
C1	49(1)	40(1)	35(1)	3(1)	5(1)	6(1)
C2	52(1)	57(1)	59(1)	4(1)	12(1)	7(1)
C3	71(2)	64(1)	67(1)	15(1)	35(1)	5(1)
C4	86(2)	63(1)	40(1)	14(1)	26(1)	13(1)
C5	68(1)	52(1)	28(1)	15(1)	8(1)	12(1)
C6	59(1)	60(1)	37(1)	3(1)	-3(1)	8(1)
C7	76(2)	47(1)	57(1)	0(1)	14(1)	15(1)
C8	87(2)	70(1)	28(1)	8(1)	0(1)	8(1)
C9	88(2)	78(2)	58(2)	35(1)	8(1)	31(2)
C10	46(1)	40(1)	33(1)	2(1)	6(1)	15(1)
C11	50(1)	45(1)	47(1)	4(1)	9(1)	22(1)
C12	53(1)	49(1)	48(1)	-1(1)	16(1)	13(1)
C13	40(1)	43(1)	29(1)	8(1)	5(1)	9(1)
C14	49(1)	43(1)	43(1)	9(1)	10(1)	12(1)
C15	43(1)	58(1)	39(1)	12(1)	12(1)	11(1)
C20	62(1)	45(1)	47(1)	12(1)	14(1)	28(1)
C21	75(2)	48(1)	80(2)	-9(1)	18(1)	20(1)
C22	135(2)	82(2)	82(2)	39(1)	39(2)	73(2)
C23	61(1)	72(2)	68(1)	4(1)	16(1)	35(1)

Tab. 15.7: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 6.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H2A	7426(27)	3142(23)	2637(16)	70
H2B	7946(28)	4779(23)	3102(16)	70
H3A	6524(25)	5162(21)	1472(16)	70
H3B	7934(29)	4495(22)	1308(17)	70
H4A	5771(27)	2207(23)	672(16)	70
H4B	5273(26)	3337(21)	36(18)	70
H6A	5939(25)	2058(20)	3846(15)	70
H6B	4596(25)	2650(20)	4332(15)	70
H6C	6552(26)	3586(21)	4479(15)	70
H7A	3712(26)-	4561(21)	3429(16)	70
H7B	4935(25)	5431(21)	2807(16)	70
H7C	5665(25)	5356(20)	3873(15)	70
H8A	3066(25)	554(20)	420(15)	70
H8B	1356(25)	917(20)	577(16)	70
H8C	2372(25)	1401(20)	- 327(15)	70
H9A	1786(29)	3582(23)	1201(17)	70
H9B	3690(28)	4699(25)	1175(17)	70
H9C	2453(25)	3738(20)	168(15)	70
H11	1749(26)	-1659(21)	808(15)	70
H12	583(26)	-2569(21)	1519(15)	70
H13	2178(25)	-2954(21)	1278(15)	70
H21	3856(25)	-1396(20)	3860(15)	70
H22	1810(25)	-2528(20)	3436(15)	70
H23	3572(25)	-2743(21)	3109(15)	70
H31	4746(25)	- 73(21)	1579(15)	70
H32	5626(25)	12(21)	2807(15)	70
H33	5201(25)	-1373(21)	1958(15)	70

Tab. 15.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
6.3, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	- 73(1)	5771(1)	2423(1)	58(1)
Si3	5922(1)	1971(2)	3556(1)	55(1)
Si4	5462(1)	- 135(1)	2570(1)	54(1)
Si2	2098(2)	5783(1)	1277(1)	54(1)
C20	3091(4)	2522(4)	1885(2)	38(2)
N3	4952(3)	1466(3)	2894(2)	42(1)
C21	4056(4)	2386(4)	1269(2)	40(2)
C22	5313(5)	2620(4)	1220(2)	51(2)
C26	3570(5)	1863(4)	669(2)	48(2)
C32	1969(4)	2018(4)	1584(2)	40(2)
N1	1518(4)	5041(3)	2045(2)	42(1)
B1	2225(5)	3824(5)	2306(2)	34(2)
C41	1982(4)	2454(5)	3617(2)	53(2)
C40	2589(4)	3332(4)	3121(2)	39(2)
C27	2267(5)	1667(4)	862(2)	47(2)
C52	2638(5)	4430(5)	3626(2)	54(2)
C31	728(5)	1989(5)	1862(3)	56(2)
C23	6064(5)	2346(5)	582(3)	69(2)
C25	4339(7)	1619(5)	31(3)	69(2)
C7	5231(6)	1818(7)	4480(3)	88(3)
C24	5554(7)	1864(6)	- 7(3)	75(3)
C46	1757(5)	3004(7)	4305(2)	70(3)
C30	- 163(5)	1576(5)	1440(3)	69(2)
C29	181(6)	1195(6)	732(3)	77(3)
B3	3725(5)	2289(5)	2685(3)	37(2)
C42	1802(5)	1240(5)	3503(3)	69(2)
C47	2121(5)	4207(7)	4302(3)	75(3)
C28	1355(6)	1254(5)	448(3)	66(2)
C4	3885(5)	5721(5)	1404(3)	75(2)
C51	3036(5)	5561(5)	3478(3)	69(2)
C8	7673(5)	1034(7)	3511(4)	84(3)
C1	- 654(5)	4755(6)	3130(3)	84(3)
C9	6022(6)	3633(6)	3330(4)	90(3)
C5	1814(7)	5060(6)	423(3)	84(3)
C2	- 1292(6)	5956(6)	1684(3)	80(3)
C10	5814(6)	- 1255(5)	3368(3)	77(3)
C43	1339(6)	562(7)	4068(4)	96(3)
C3	- 93(6)	7317(6)	2868(3)	87(3)
C6	1275(7)	7534(5)	1224(4)	84(3)
C44	1106(7)	1140(9)	4748(4)	127(4)
C11	4170(6)	- 656(5)	2072(4)	79(3)
C45	1304(7)	2342(9)	4882(3)	120(4)
C12	6931(6)	- 363(5)	1946(3)	75(2)
C49	2371(8)	6283(8)	4650(5)	129(4)
C50	2933(8)	6468(7)	4031(4)	102(3)
C48	2000(7)	5227(9)	4861(3)	119(4)

Tab. 15.9: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.3,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	45(1)	63(1)	57(1)	-10(1)	-1(1)	6(1)
Si3	43(1)	72(1)	51(1)	-3(1)	-13(1)	-13(1)
Si4	56(1)	43(1)	56(1)	1(1)	-7(1)	0(1)
Si2	69(1)	43(1)	47(1)	7(1)	-2(1)	-6(1)
C20	39(3)	38(2)	35(2)	-3(2)	0(2)	-7(2)
N3	40(2)	45(2)	38(2)	1(2)	-7(2)	-6(2)
C21	46(3)	33(2)	36(2)	0(2)	3(2)	-2(2)
C22	57(3)	51(3)	45(3)	4(2)	1(2)	-16(2)
C26	68(3)	38(3)	34(2)	-2(2)	-2(2)	-4(2)
C32	48(3)	33(2)	39(2)	-6(2)	-6(2)	-8(2)
N1	44(2)	41(2)	39(2)	-4(2)	-1(2)	-3(2)
B1	30(3)	44(3)	30(2)	-6(2)	2(2)	-11(2)
C41	38(3)	77(4)	44(3)	14(2)	-1(2)	-15(3)
C40	39(3)	48(3)	29(2)	-4(2)	0(2)	-7(2)
C27	61(3)	42(3)	37(2)	-8(2)	-9(2)	-11(2)
C52	45(3)	69(3)	44(3)	-16(2)	-9(2)	-3(2)
C31	54(3)	68(3)	52(3)	-1(2)	-9(2)	-24(3)
C23	58(4)	63(4)	82(4)	14(3)	21(3)	-10(3)
C25	104(5)	63(4)	39(3)	-16(2)	11(3)	-19(3)
C7	78(4)	136(6)	55(4)	-8(4)	-11(3)	-31(4)
C24	95(5)	79(4)	49(3)	-7(3)	26(3)	-20(4)
C46	54(3)	131(5)	25(2)	4(3)	9(2)	-22(4)
C30	57(4)	80(4)	76(4)	-13(3)	-4(3)	-29(3)
C29	82(4)	78(4)	79(4)	-16(3)	-26(3)	-34(3)
B3	45(3)	38(3)	33(3)	0(2)	1(2)	-19(2)
C42	52(3)	79(4)	77(4)	31(3)	-2(3)	-20(3)
C47	58(4)	127(5)	36(3)	-31(3)	10(3)	-12(4)
C28	86(4)	69(4)	48(3)	-16(3)	-10(3)	-23(3)
C4	73(4)	53(3)	99(5)	15(3)	7(3)	-19(3)
C51	68(4)	68(4)	72(4)	-30(3)	-13(3)	-11(3)
C8	52(4)	109(5)	86(4)	-4(4)	-21(3)	-6(3)
C1	44(3)	103(5)	94(5)	7(4)	15(3)	0(3)
C9	69(4)	86(5)	125(6)	-11(4)	-25(4)	-36(4)
C5	126(6)	78(4)	46(3)	8(3)	-7(3)	-20(4)
C2	63(4)	91(5)	75(4)	-13(3)	-18(3)	5(3)
C10	79(4)	68(4)	75(4)	13(3)	-5(3)	-1(3)
C43	69(4)	116(5)	109(5)	56(4)	-13(4)	-38(4)
C3	68(4)	84(4)	86(4)	-39(4)	2(3)	27(3)
C6	96(5)	57(4)	90(4)	18(3)	2(4)	-6(3)
C44	90(5)	199(8)	99(5)	93(5)	-15(4)	-57(6)
C11	92(5)	44(3)	102(5)	-16(3)	-17(4)	-15(3)
C45	91(5)	228(9)	49(4)	31(5)	9(3)	-58(6)
C12	78(4)	60(4)	72(4)	-2(3)	9(3)	12(3)
C49	147(8)	133(7)	91(6)	0	0	0
C50	110(6)	91(5)	109(6)	-34(4)	-25(5)	-29(4)
C48	110(6)	206(9)	29(3)	-30(4)	15(3)	-13(6)

Tab. 15.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 6.3, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H7A	5761	2248	4754	80
H7B	5359	945	4651	80
H7C	4313	2254	4536	80
H4A	4281	5872	948	80
H4B	4289	4868	1576	80
H4C	4017	6338	1745	80
H8A	7791	125	3591	80
H8B	8097	1381	3886	80
H8C	8061	1185	3052	80
H1A	- 75	4605	3534	80
H1B	- 722	3946	2942	80
H1C	-1516	5239	3281	80
H9A	6715	3365	2974	80
H9B	6346	4046	3717	80
H9C	5285	4225	3113	80
H5A	2580	4390	303	80
H5B	1618	5661	26	80
H5C	1071	4693	521	80
H2A	-2167	6345	1866	80
H2B	-1238	5074	1570	80
H2C	-1111	6411	1256	80
H10A	5961	-2122	3202	80
H10B	5013	-1048	3657	80
H10C	6547	-1176	3653	80
H3A	- 970	7678	3055	80
H3B	165	7922	2540	80
H3C	516	7128	3258	80
H6A	337	7606	1229	80
H6B	1550	7805	760	80
H6C	1483	8070	1590	80
H11A	3930	- 154	1639	80
H11B	3388	- 644	2361	80
H11C	4590	-1527	1948	80
H12A	7667	- 231	2211	80
H12B	6797	199	1530	80
H12C	7114	-1240	1794	80
H49	2289	6936	5007	80
H22	5579(45)	2961(43)	1546(24)	70
H30	- 998(47)	1532(46)	1607(26)	80
H42	2090(46)	850(45)	3076(25)	80
H25	4004(47)	1271(45)	- 172(25)	80
H28	1650(47)	1027(46)	61(25)	80
H31	587(44)	2214(42)	2315(23)	70
H29	- 453(47)	963(44)	537(25)	80
H48	1575(59)	4757(59)	5200(33)	130
H24	6213(50)	1570(48)	- 402(27)	90
H23	6891(47)	2500(46)	566(25)	80
H43	1251(55)	- 424(54)	3973(30)	110
H51	3567(50)	5567(49)	3038(27)	90
H45	990(59)	3030(58)	5378(33)	130
H50	2948(56)	7312(55)	3945(30)	110

Tab. 15.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Wert ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se	1235(1)	5604(1)	9498(1)	52
B	174(4)	5788(3)	10853(3)	42(1)
N	337(3)	6658(2)	11749(2)	49(1)
C1	1439(5)	7704(3)	11726(4)	63(1)
C2	1666(7)	8496(5)	12857(5)	96(2)
C3	231(7)	8735(5)	13272(5)	102(2)
C4	- 311(6)	7558(5)	13635(4)	97(2)
C5	- 765(4)	6667(3)	12591(3)	58(1)
C6	3104(5)	7247(4)	11769(4)	79(2)
C7	817(8)	8417(4)	10582(5)	101(2)
C8	- 745(9)	5441(5)	13215(5)	98(3)
C9	-2411(5)	6917(5)	11888(5)	97(2)

Tab. 15.12: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se	60(1)	50(1)	55(1)	-9(1)	31(1)	-14(1)
B	41(2)	43(2)	47(2)	-1(1)	17(2)	-2(2)
N	49(2)	49(2)	51(1)	-10(1)	18(1)	-2(1)
C1	68(2)	49(2)	74(2)	-17(2)	19(2)	-8(2)
C2	96(4)	83(3)	112(4)	-48(3)	31(3)	-15(3)
C3	95(4)	95(4)	121(4)	-66(3)	35(3)	-7(3)
C4	89(3)	125(4)	84(3)	-49(3)	34(3)	-4(3)
C5	57(2)	70(2)	50(2)	-14(2)	19(2)	7(2)
C6	59(2)	84(3)	97(3)	-28(2)	24(2)	-23(2)
C7	127(5)	51(3)	121(4)	12(3)	25(3)	-10(3)
C8	139(5)	104(4)	68(3)	-5(3)	61(3)	-7(4)
C9	57(3)	136(5)	99(3)	-35(3)	21(2)	7(3)

Tab. 15.13: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 6.4, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H2A	2291(67)	8083(48)	13537(45)	120
H2B	1937(75)	9295(44)	12555(56)	120
H3A	441(69)	9237(39)	13891(48)	120
H3B	- 777(61)	8880(47)	12539(47)	120
H4A	-1345(65)	7613(48)	13977(44)	120
H4B	842(55)	7061(45)	14165(40)	120
H6A	3759(49)	8001(37)	11884(34)	90
H6B	3176(49)	6854(35)	10990(37)	90
H6C	3319(50)	6678(35)	12415(37)	90
H7A	632(68)	8044(44)	9822(48)	120
H7B	- 137(67)	8793(52)	10893(47)	120
H7C	1447(71)	8952(56)	10603(50)	120
H8A	-1307(70)	5517(36)	13850(48)	120
H8B	475(79)	5573(43)	13593(56)	120
H8C	1427(63)	5283(41)	7440(50)	120
H9A	-3096(63)	6867(38)	12386(41)	120
H9B	-2766(65)	6446(49)	11159(48)	120
H9C	-2543(59)	7872(43)	11594(43)	120

6.1 Strukturbestimmung von Bis(tert.butyl-benzyl-amino)-bor(1+)-tetrachloroaluminat, 7.1

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Mittels der direkten Methoden konnte die Lage der 4 Cl-Atome bestimmt werden. Nach Verfeinerung ihrer Koordinaten zeigte die anschließende Differenzfouriersynthese alle Nichtwasserstoffatomlagen. Deren isotrope Verfeinerung endete bei $R = 0.18$, die anisotrope bei $R = 0.10$. Aus der anschließenden Differenzfouriersynthese konnten die H-Atomlagen ermittelt werden. Die abschließende Verfeinerung mit fixiertem U_j für die H-Atome endete bei einem R-Wert von 0.074.

6.2 Strukturbestimmung von (9-Fluorenyliden)-(lmp)-boran, 7.2

6.2.1 Bei Raumtemperatur

Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Lagen von 46 Nichtwasserstoffatomen ermittelt werden. Nach Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten und anschließender Differenzfouriersynthese folgten die restlichen 2 Nichtwasserstoffatomlagen, deren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.23$ führte. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ($R = 0.14$) und anschließende Differenzfouriersynthese lieferte die Lagen aller H-Atome. In der weiteren Verfeinerung wurden die Lagen und isotropen Temperaturfaktoren der Fluorenyl-H-Atome

fixiert, die CH_2 - und CH_3 -Gruppen rechnerisch erzeugt und als starre Gruppen verfeinert, zugunsten des Daten-Parameter-Verhältnisses. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.106$.

6.2.2 Bei -90°

Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus unter 6.2.1 beschriebenen Untersuchung übernommen. Die Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten führte zu $R = 0.14$. Die weitere Verfeinerung mit schrittweise eingeführten anisotropen Temperaturfaktoren schloß bei $R = 0.12$ ab. Einer anschließenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen aller H-Atome entnommen werden. Die CH_2 - und CH_3 -Gruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. Weitere Verfeinerung bis zur Konvergenz mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome endete bei $R = 0.055$.

Tab. 16.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung von 7.1 und 7.2

Verbindung	<u>7.1</u>	<u>7.2</u> bei RT	<u>7.2</u> bei -90°
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ AlBCl ₄ N ₂	C ₂₂ H ₂₆ BN	C ₂₂ H ₂₆ BN
Molmasse (g mol ⁻¹)	504.1	315.27	315.27
Kristallgröße (mm)	0.2x0.6x0.7	0.2x0.1x0.15	0.3x0.4x0.3
Zellparameter a (Å)	10.250(3)	10.456(8)	10.360(4)
b (Å)	23.292(9)	12.649(9)	12.530(7)
c (Å)	11.984(3)	15.287(21)	15.098(5)
α (°)	90	77.65(9)	77.82(4)
β (°)	104.17(2)	82.17(9)	82.57(3)
γ (°)	90	76.45(6)	76.47(4)
Zellvolumen Å ³	2774(1)	1912.2(35)	1856.1(13)
Dichte ρ _r (g cm ⁻³)	1.2	1.10	1.13
F(000)	1056	680	680
Zahl der Moleküle pro EZ	4	4	4
Absorptionskoeffizient μ _{Mol} cm ⁻¹	4.71	0.58	0.59
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin

Tab. 16.1: Fortsetzung

	<u>7.1</u>	<u>7.2 bei RT</u>	<u>7.2 bei -90°</u>
Raumgruppe	P2 ₁ /c	p $\bar{1}$	p $\bar{1}$
2 θ -Bereich(°)	2 - 50	2 - 45	2 - 45
Meßgeschw. (°/min)	3 - 29.3	1.2 - 29.3	1.0 - 29.3
Reflexbreite(°)	0.7	0.8	0.7
Zahl der vermessenen	5549	4998	4643
Reflexe			
nach Mittelung	3793	3138	4316
symmetrieunabhängig			
verfeinerte Parameter	391	475	523
R-Werte: R	0.078	0.1056	0.0554
R _w	0.065	0.095	0.048
g	0.0003	0.0003	0.0002

Tab. 16.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
7.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
A1	6132(1)	1302(1)	7157(1)	62(1)
C11	5792(2)	1537(1)	8774(1)	115(1)
C12	5199(1)	1918(1)	5914(1)	79(1)
C13	5325(1)	474(1)	6676(1)	97(1)
C14	8245(1)	1289(1)	7273(1)	103(1)
B	9463(4)	1180(2)	2615(3)	46(1)
N1	8427(3)	1542(1)	2427(2)	50(1)
N2	10494(3)	814(1)	2809(2)	46(1)
C1	7217(4)	1450(2)	2911(3)	63(2)
C2	7087(9)	1962(2)	3640(6)	139(4)
C3	7435(4)	915(2)	3640(4)	81(2)
C4	5991(4)	1392(3)	1915(5)	124(3)
C10	8466(4)	2059(2)	1694(4)	77(2)
C11	9758(4)	2094(2)	1327(3)	60(1)
C12	10838(5)	2408(2)	1930(4)	83(2)
C13	12038(5)	2407(2)	1581(5)	101(2)
C14	12140(5)	2095(2)	658(5)	100(2)
C15	11075(5)	1795(2)	49(4)	95(2)
C16	9897(4)	1795(2)	376(4)	75(2)
C5	11702(3)	874(1)	3831(3)	55(1)
C6	12942(4)	977(2)	3377(4)	73(2)
C7	11454(4)	1378(2)	4538(4)	79(2)
C8	11823(4)	324(2)	4540(4)	77(2)
C20	10544(3)	360(2)	1932(3)	59(1)
C21	9190(3)	84(1)	1463(3)	50(1)
C22	8747(4)	- 340(2)	2090(3)	70(2)
C23	7511(4)	- 599(2)	1670(4)	87(2)
C24	6707(4)	- 428(2)	635(4)	91(2)
C25	7121(4)	- 19(2)	4(4)	85(2)
C26	8371(4)	244(2)	419(4)	66(2)

Tab. 16.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 7.1,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al	61(1)	57(1)	62(1)	-5(1)	5(1)	-9(1)
Cl1	173(1)	111(1)	72(1)	-20(1)	49(1)	-59(1)
Cl2	72(1)	83(1)	77(1)	8(1)	10(1)	14(1)
Cl3	89(1)	63(1)	125(1)	-22(1)	3(1)	-15(1)
Cl4	56(1)	90(1)	148(1)	-6(1)	-2(1)	2(1)
B	57(3)	45(2)	37(2)	-6(2)	10(2)	-10(2)
N1	53(2)	43(2)	54(2)	8(1)	15(1)	11(1)
N2	41(2)	42(2)	54(2)	-3(1)	7(1)	4(1)
C1	66(3)	67(3)	68(3)	9(2)	36(2)	18(2)
C2	228(8)	85(4)	156(6)	9(4)	144(7)	35(4)
C3	79(3)	77(3)	99(3)	26(2)	44(3)	15(2)
C4	46(3)	219(7)	108(4)	57(5)	22(3)	6(4)
C10	74(3)	67(3)	93(3)	27(2)	30(2)	18(2)
C11	61(2)	52(2)	71(3)	19(2)	23(2)	4(2)
C12	103(3)	63(3)	82(3)	1(2)	23(3)	-15(2)
C13	88(4)	93(4)	112(4)	28(3)	3(3)	-37(3)
C14	75(3)	113(4)	124(4)	48(4)	48(3)	10(3)
C15	124(4)	87(3)	89(3)	14(3)	53(3)	5(3)
C16	83(3)	74(3)	70(3)	11(2)	20(2)	-9(2)
C5	45(2)	56(2)	57(2)	6(2)	-1(2)	-1(2)
C6	47(2)	73(3)	94(3)	3(2)	7(2)	-11(2)
C7	72(3)	86(3)	67(3)	-20(2)	-6(2)	-3(2)
C8	68(3)	89(3)	68(3)	19(2)	3(2)	-2(3)
C20	53(2)	59(2)	64(2)	-11(2)	15(2)	2(2)
C21	48(2)	46(2)	60(2)	-14(2)	19(2)	3(2)
C22	65(3)	67(3)	72(3)	-8(2)	8(2)	-1(2)
C23	79(3)	73(3)	112(4)	-7(3)	28(3)	-19(2)
C24	55(3)	95(3)	114(4)	-32(3)	7(2)	-14(2)
C25	68(3)	100(3)	76(3)	-15(2)	-3(2)	8(2)
C26	69(3)	68(3)	62(3)	-6(2)	17(2)	4(2)

Tab. 16.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$),
für 7.1', Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H2A	6295(9)	1894(2)	3914(6)	145(21)
H2B	6992(9)	2318(2)	3226(6)	156(22)
H2C	7858(9)	1982(2)	4283(6)	127(24)
H4A	5225(4)	1344(3)	2234(5)	143(19)
H4B	6182(4)	1036(3)	1583(5)	191(31)
H4C	5800(4)	1683(3)	1330(5)	140(20)
H3A	6614(31)	841(13)	3978(26)	70
H3B	7509(30)	604(13)	3137(25)	70
H3C	8249(30)	936(13)	4279(26)	70
H6A	12761(34)	1329(14)	2882(28)	70
H6B	13166(29)	659(13)	2942(24)	70
H6C	13685(35)	1032(15)	3971(29)	70
H7A	11354(30)	1727(13)	4100(25)	70
H7B	12205(34)	1393(13)	5237(28)	70
H7C	10628(30)	1362(13)	4838(25)	70
H8A	10986(30)	247(13)	4830(25)	70
H8B	12455(29)	385(13)	5185(25)	70
H8C	11994(35)	20(15)	4116(29)	70
H10A	7733(30)	2101(13)	1202(25)	70
H10B	8386(30)	2416(13)	2218(25)	70
H12	10710(30)	2595(13)	2536(25)	70
H13	12617(30)	2613(13)	1999(25)	70
H15	11099(30)	1565(13)	- 615(26)	70
H14	12962(30)	2083(12)	381(26)	70
H16	9157(30)	1610(13)	- 62(25)	70
H20A	11132(29)	61(13)	2343(26)	70
H20B	10849(30)	541(13)	1303(25)	70
H22	9344(30)	- 471(13)	2802(25)	70
H23	7192(30)	- 887(13)	2114(25)	70
H24	5916(30)	- 590(13)	376(24)	70
H25	6642(30)	130(13)	- 663(25)	70
H26	8663(35)	503(15)	- 19(29)	70

Tab. 16.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
7.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N	6761(2)	1377(1)	1565(1)	28(1)
B	6727(2)	2313(2)	1888(1)	30(1)
C1	6627(2)	3259(1)	2295(1)	29(1)
C2	6844(2)	3207(1)	3243(1)	28(1)
C3	7351(2)	2303(2)	3908(1)	36(1)
C4	7436(2)	2467(2)	4776(1)	40(1)
C5	6999(2)	3534(2)	4994(1)	39(1)
C6	6483(2)	4440(2)	4345(1)	33(1)
C7	6413(2)	4288(1)	3466(1)	27(1)
C8	5947(2)	5064(1)	2644(1)	27(1)
C9	5422(2)	6214(2)	2475(1)	33(1)
C10	5085(2)	6742(2)	1609(1)	38(1)
C11	5253(2)	6137(2)	912(2)	38(1)
C12	5754(2)	4993(2)	1067(1)	34(1)
C13	6097(2)	4443(1)	1934(1)	28(1)
C21	5579(2)	814(1)	1812(1)	30(1)
C22	6092(2)	- 454(2)	2049(1)	37(1)
C23	7133(2)	- 916(2)	1345(2)	43(1)
C24	8309(2)	- 371(2)	1251(1)	37(1)
C25	7962(2)	907(2)	962(1)	30(1)
C26	4652(2)	1137(2)	1044(2)	44(1)
C27	4804(3)	1204(2)	2658(2)	45(1)
C28	7661(2)	1256(2)	- 39(1)	43(1)
C29	9123(2)	1379(2)	1099(2)	44(1)
NA	565(2)	5316(1)	2529(1)	26(1)
BA	125(2)	6292(2)	2825(1)	28(1)
C1A	- 299(2)	7304(1)	3163(1)	27(1)
C2A	472(2)	8158(1)	3138(1)	27(1)
C3A	1718(2)	8270(2)	2709(1)	35(1)
C4A	2219(2)	9179(2)	2785(2)	41(1)
C5A	1508(2)	9968(2)	3297(1)	39(1)
C6A	272(2)	9863(1)	3736(1)	33(1)
C7A	- 257(2)	8959(1)	3660(1)	27(1)
C8A	- 1519(2)	8641(1)	4022(1)	27(1)
C9A	- 2598(2)	9111(2)	4582(1)	33(1)
C10A	- 3694(2)	8624(2)	4803(1)	36(1)
C11A	- 3736(2)	7662(2)	4478(1)	36(1)
C12A	- 2667(2)	7181(2)	3931(1)	31(1)
C13A	- 1554(2)	7658(1)	3704(1)	25(1)
C31	398(2)	5243(2)	1560(1)	30(1)
C32	73(2)	4117(2)	1556(1)	40(1)
C33	1033(3)	3127(2)	2052(2)	48(1)
C34	966(3)	3244(2)	3038(1)	41(1)
C35	1333(2)	4320(1)	3159(1)	29(1)
C36	- 769(2)	6174(2)	1227(1)	41(1)
C38	878(3)	4483(2)	4130(1)	44(1)
C37	1661(2)	5412(2)	952(1)	44(1)
C39	2812(2)	4272(2)	2987(2)	42(1)

Tab. 16.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 7.2,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	33(1)	22(1)	28(1)	-8(1)	1(1)	-1(1)
B	33(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C1	32(1)	23(1)	32(1)	-9(1)	1(1)	-4(1)
C2	27(1)	24(1)	33(1)	-7(1)	1(1)	-6(1)
C3	39(1)	25(1)	41(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
C4	44(1)	34(1)	39(1)	2(1)	-8(1)	-9(1)
C5	49(1)	40(1)	30(1)	-4(1)	-3(1)	-16(1)
C6	41(1)	28(1)	33(1)	-7(1)	1(1)	-13(1)
C7	29(1)	24(1)	29(1)	-6(1)	0(1)	-7(1)
C8	27(1)	22(1)	31(1)	-8(1)	1(1)	-7(1)
C9	38(1)	24(1)	36(1)	-9(1)	-3(1)	-5(1)
C10	44(1)	22(1)	46(1)	-4(1)	-8(1)	-4(1)
C11	47(1)	32(1)	35(1)	-1(1)	-10(1)	-8(1)
C12	41(1)	31(1)	30(1)	-6(1)	-2(1)	-10(1)
C13	25(1)	25(1)	33(1)	-7(1)	0(1)	-7(1)
C21	31(1)	23(1)	35(1)	-5(1)	0(1)	-6(1)
C22	41(1)	23(1)	45(1)	-3(1)	-3(1)	-6(1)
C23	49(2)	22(1)	58(1)	-15(1)	0(1)	-1(1)
C24	38(1)	29(1)	39(1)	-11(1)	0(1)	5(1)
C25	32(1)	29(1)	26(1)	-10(1)	3(1)	-2(1)
C26	43(2)	39(1)	47(1)	1(1)	-9(1)	-7(1)
C27	46(2)	41(1)	51(1)	-21(1)	16(1)	-16(1)
C28	47(1)	44(1)	30(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
C29	42(2)	45(1)	45(1)	-18(1)	8(1)	-8(1)
NA	34(1)	21(1)	23(1)	-7(1)	-1(1)	-3(1)
BA	31(1)	28(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
C1A	36(1)	21(1)	23(1)	-7(1)	-2(1)	-3(1)
C2A	35(1)	22(1)	23(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
C3A	40(1)	29(1)	34(1)	-8(1)	0(1)	-3(1)
C4A	40(1)	36(1)	46(1)	-4(1)	3(1)	-10(1)
C5A	42(1)	26(1)	50(1)	-3(1)	-6(1)	-11(1)
C6A	43(1)	20(1)	35(1)	-6(1)	-10(1)	-2(1)
C7A	33(1)	21(1)	24(1)	-3(1)	-7(1)	-1(1)
C8A	37(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)
C9A	45(1)	24(1)	26(1)	-7(1)	-2(1)	0(1)
C10A	39(1)	33(1)	31(1)	-5(1)	4(1)	-4(1)
C11A	39(1)	33(1)	34(1)	-1(1)	0(1)	-8(1)
C12A	39(1)	23(1)	29(1)	-3(1)	-6(1)	-5(1)
C13A	34(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
C31	40(1)	28(1)	21(1)	-7(1)	-3(1)	-2(1)
C32	51(2)	37(1)	35(1)	-15(1)	-8(1)	-8(1)
C33	70(2)	25(1)	55(1)	-17(1)	-17(1)	-7(1)
C34	56(2)	24(1)	43(1)	-1(1)	-12(1)	-9(1)
C35	37(1)	21(1)	27(1)	-4(1)	-6(1)	-2(1)
C36	53(2)	39(1)	29(1)	-9(1)	-9(1)	3(1)
C38	60(2)	39(1)	26(1)	-4(1)	-7(1)	1(1)
C37	53(2)	49(1)	25(1)	-7(1)	4(1)	-7(1)
C39	41(1)	35(1)	48(1)	-9(1)	-12(1)	-3(1)

Tab. 16.7: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
von 7.2, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H22A	5308	- 760	2129	60
H22B	6502	- 636	2612	60
H23A	6764	- 806	773	60
H23B	7414	- 1701	1573	60
H24A	8705	- 526	1818	60
H24B	8974	- 607	786	60
H26A	5063	817	525	60
H26B	4458	1937	875	60
H26C	3841	885	1257	60
H27A	4108	795	2847	60
H27B	4418	1988	2515	60
H27C	5376	1065	3140	60
H28A	6983	934	- 192	60
H28B	8472	1047	- 407	60
H28C	7377	2055	- 150	60
H29A	9885	1070	728	60
H29B	9303	1160	1727	60
H29C	8936	2179	933	60
H32A	114	4041	933	60
H32B	- 818	4130	1830	60
H33A	1921	3113	1770	60
H33B	767	2456	2008	60
H34A	74	3236	3303	60
H34B	1578	2645	3373	60
H36A	- 936	6101	634	60
H36B	- 544	6884	1191	60
H36C	- 1554	6127	1635	60
H38A	1280	3828	4539	60
H38B	- 74	4584	4220	60
H38C	1138	5125	4246	60
H37A	1484	5484	331	60
H37B	2389	4790	1100	60
H37C	1888	6084	1032	60
H39A	3129	4098	2397	60
H39B	3273	3709	3443	60
H39C	2973	4987	3016	60
H3	7630(26)	1567(21)	3735(17)	60
H4	7822(26)	1838(21)	5245(17)	60
H5	7018(26)	3632(21)	5615(17)	60
H6	6115(26)	5174(23)	4524(17)	60
H9	5303(25)	6655(21)	2978(17)	60
H10	4697(26)	7542(24)	1501(18)	60
H11	4991(26)	6490(21)	297(17)	60
H12	5881(25)	4559(21)	547(17)	60
H3A	2204(25)	7721(21)	2367(17)	60
H4A	3117(25)	9262(21)	2489(17)	60
H5A	1871(26)	10601(21)	3360(17)	60
H6A	- 177(25)	10419(21)	4088(17)	60
H9A	- 2553(26)	9781(21)	4812(17)	60
H10A	- 4442(25)	8930(21)	5193(17)	60
H11A	- 4509(25)	7338(21)	4645(17)	60
H12A	- 2672(26)	6492(23)	3713(18)	60

8 Strukturbestimmung von Trimethylamino-benzyl-cyano-hydrido- boran, 8.1

Aus den beobachteten Auslöschungen ($h00$: $h=2n$, $0k0$: $k=2n$ und $00l$: $l=2n$) ergab sich die Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Mit Hilfe der Direkten Methoden konnte die Lage aller Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.14$, die mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.11$. Einer anschließend durchgeführten Differenzfouriersynthese konnten die H-Atomlagen entnommen werden, deren Temperaturfaktoren mit isotropen fixierten U_i -Werten in die Verfeinerung miteinbezogen wurden. Abschließend wurde ein R-Wert von 0.053 erreicht.

9 Strukturbestimmung von Diaza- λ^2 -phosphonia- λ^5 -stannata-cyclo- butan, 9.1

Nach der Datensammlung erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur.

Die Atomlage von Sn wurde einer Patterson-Synthese entnommen. Nach Verfeinerung seiner Ortskoordinaten lieferte die Differenzfouriersynthese die Lagen von Cl, P, 2 N und 2 C-Atomen. Nach weiterer isotroper Verfeinerung ($R = 0.13$) wurden die noch fehlenden Nichtwasserstoffatome in der Differenzfouriersynthese erkennbar. Schrittweise wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert ($R = 0.64$). Die Positionen der H-

Atome wurden rechnerisch erzeugt und als starre Gruppen verfeinert. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.060$.

10. Strukturbestimmung von Tetramethylpiperidinium-bromid, 10.1

Nach einer empirisch durchgeführten Absorptionskorrektur ergab sich aus den beobachteten systematischen Auslöschungen ($h00: h=2n, 0k0: k=2n$ und $00l: l=2n$) die Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Mit Hilfe der Direkten Methoden des SHELXTL-Programms konnte aus der E-Map der besten Lösung die Lage des Br-Atoms entnommen werden. Nach Verfeinerung der Ortskoordinaten ($R = 0.24$) und anschließender Differenzfouriersynthese folgten die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Die Verfeinerung mit schrittweise eingeführten Temperaturfaktoren schloß bei $R = 0.06$ ab. Einer Differenzfouriersynthese konnten alle H-Atomlagen entnommen werden, deren weitere Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome das abschließende R von 0.044 erreichte.

Tab. 17.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung von 8.1, 9.1 und 10.1

Verbindung	8.1	9.1	10.1
Summenformel	$C_{11}H_{17}BrN_2$	$C_{10}H_{24}ClN_2PSn$	$C_9H_{20}BrN$
Molmasse (g mol ⁻¹)	188.08	357.46	221.9
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.15 x 0.5	0.4 x 0.4 x 0.3	0.3 x 0.2 x 0.3
Zellkanten a, Å	6.1093(22)	15.239(10)	8.900(2)
b, Å	11.709(4)	10.849(4)	9.292(4)
c, Å	16.563(8)	10.177(3)	13.117(6)
β , °	90	103.0(4)	90
Zellvolumen, Å ³	1184.8(8)	1639.5(13)	1085(1)
Dichte ρ_x (g cm ⁻³)	1.1	1.45	1.40
F(000)	407.9	719.9	
Zahl der Moleküle pro EZ	4	4	4
Absorptionskoeffizient μ_{Mok_a} (cm ⁻¹)	C.58	18.04	37.01
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/m	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
2 θ -Bereich	2 - 45	2 - 52	2 - 50

Tab. 17.1: Fortsetzung

	<u>8.1</u>	<u>9.1</u>	<u>10.1</u>
Reflexbreite	0.8	0.8	0.6
Zahl der vermessenen Reflexe	3710	6481	4551
nach Mittelung	1553	3057	1815
symmetrieunabhängig			
verfeinerte Parameter	178	158	159
R-Werte: R	0.0533	0.0561	0.044
R _w	0.0445	0.0608	0.046
g	0.0003	0.0025	0.0005

Tab.17.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 8.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N	406(3)	3448(1)	2857(1)	46(1)
N1	4531(4)	1548(2)	2111(1)	79(1)
B	1290(5)	2209(2)	3152(2)	42(1)
C1	3142(4)	1831(2)	2536(2)	52(1)
C2	2276(5)	2222(2)	4060(1)	50(1)
C21	2678(4)	1025(2)	4373(1)	42(1)
C22	4658(5)	472(2)	4258(2)	58(1)
C23	4990(5)	- 617(2)	4549(2)	75(1)
C24	3369(5)	-1185(2)	4955(2)	74(1)
C25	1412(4)	- 664(2)	5077(2)	64(1)
C26	1044(4)	429(2)	4780(1)	50(1)
C3	2149(6)	4340(2)	2892(2)	74(1)
C4	-1470(5)	3808(2)	3373(2)	77(1)
C5	- 435(5)	3383(2)	2010(1)	68(1)

Tab. 17.3: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 8.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	49(1)	40(1)	50(1)	7(1)	-4(1)	3(1)
N1	84(2)	81(2)	72(2)	-14(1)	4(2)	16(2)
B	47(2)	34(1)	46(2)	0(1)	-5(1)	-5(1)
C1	61(2)	47(1)	48(1)	-8(1)	-6(1)	7(1)
C2	63(2)	40(1)	47(1)	-1(1)	-6(1)	4(1)
C21	52(2)	44(1)	30(1)	-2(1)	-10(1)	1(1)
C22	57(2)	63(2)	55(2)	10(1)	-1(1)	4(1)
C23	69(2)	70(2)	85(2)	8(2)	-2(2)	26(2)
C24	105(2)	49(1)	69(2)	18(1)	-16(2)	9(2)
C25	79(2)	60(2)	51(2)	8(1)	5(1)	-16(1)
C26	60(2)	51(1)	40(1)	-4(1)	-1(1)	5(1)
C3	83(2)	40(2)	98(2)	15(2)	-16(2)	-2(2)
C4	77(2)	75(2)	79(2)	8(2)	11(2)	36(2)
C5	81(2)	69(2)	54(2)	8(1)	-16(2)	8(2)

Tab. 17.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_1 -Werte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 8.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_1
H	- 196(35)	1634(16)	3103(11)	50
H2A	1338(34)	2558(16)	4386(11)	50
H2B	3763(35)	2685(16)	4085(12)	50
H22	5793(38)	843(17)	3944(12)	50
H23B	6311(36)	- 972(18)	4441(12)	50
H24A	3700(29)	-1868(15)	5209(11)	50
H25	357(33)	- 940(16)	5360(11)	50
H26	- 389(32)	791(16)	4873(11)	50
H3A	1574(41)	5092(24)	2706(15)	80
H3B	2444(40)	4429(19)	3459(13)	80
H3C	3211(48)	4041(24)	2533(17)	80
H4A	-2586(38)	3103(20)	3371(14)	80
H4B	- 873(42)	4013(18)	3896(13)	80
H4C	-2012(44)	4496(22)	3203(15)	80
H5A	- 784(41)	4117(19)	1834(13)	80
H5B	-1409(41)	2749(19)	1939(14)	80
H5C	805(39)	3122(20)	1652(14)	80

Tab. 17.5: Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 9.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn	1485(1)	0	2016(1)	47
P	3180(2)	0	4159(2)	59(1)
C1	1265(2)	0	- 484(2)	78(1)
N1	2173(5)	0	4337(7)	50(2)
N2	2937(5)	0	2503(7)	50(2)
C1	1919(11)	0	5723(9)	78(5)
C2	3624(7)	0	1695(11)	65(4)
C3	889(6)	-1756(7)	2052(8)	75(3)
C11	2780(10)	0	6833(10)	100(6)
C21	4626(8)	0	2682(15)	104(7)
C22	3504(7)	1115(8)	828(9)	83(3)
C12	1411(10)	-1135(11)	5769(11)	127(6)

Tab. 17.6: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 9.1,
Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	44	52	43	0	7	0
P	50(1)	81(2)	43(1)	0	4(1)	0
C1	75(2)	116(2)	41(1)	0	4(1)	0
N1	53(4)	66(4)	34(3)	0	12(3)	0
N2	37(3)	68(4)	44(3)	0	5(3)	0
C1	126(11)	74(6)	34(4)	0	16(5)	0
C2	57(6)	83(7)	61(5)	0	26(5)	0
C3	90(6)	59(4)	72(4)	-5(3)	7(4)	-16(4)
C11	101(10)	160(15)	35(5)	0	10(6)	0
C21	50(6)	162(16)	100(10)	0	14(7)	0
C22	88(6)	89(6)	80(5)	8(4)	35(5)	-16(5)
C12	163(13)	148(11)	89(7)	-21(7)	70(8)	-63(9)

Tab. 17.7: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für 9.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H3A	363(6)	-1761(7)	1325(8)	90
H3B	710(6)	-1804(7)	2896(8)	90
H3A	1262(6)	-2450(7)	1964(8)	90
H11A	2766(10)	882	6759(10)	90
H11B	3360(10)	-298	6760(10)	90
H11C	2670(10)	-236	7691(10)	90
H21A	4985(8)	-130	2031(15)	90
H21B	4645(8)	-724	3229(15)	90
H21C	4860(8)	690	3243(15)	90
H22A	3973(7)	1168(8)	337(9)	90
H22B	3584(7)	1826(8)	1454(9)	90
H22C	2930(7)	1223(8)	210(9)	90
H12A	1293(10)	-1091(11)	6655(11)	90
H12B	1852(10)	-1762(11)	5750(11)	90
H12C	864(10)	-1333(11)	5127(11)	90

Tab. 17.8: Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 10.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br	3109(1)	3254(1)	2867	53(1)
N	6677(5)	1771(5)	2669(3)	35(1)
C4	7360(7)	4224(6)	2154(6)	51(2)
C1	7263(5)	1923(6)	3755(4)	42(2)
C3	8071(9)	4426(6)	3194(5)	59(2)
C2	7287(6)	3543(6)	3984(4)	48(2)
C11	8811(7)	1237(7)	3874(5)	53(2)
C5	7352(6)	2644(6)	1795(4)	41(2)
C51	8917(8)	2109(9)	1522(6)	61(2)
C12	6144(8)	1131(7)	4417(4)	55(2)
C52	6288(8)	2425(8)	898(4)	61(2)

Tab. 17.9: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 10.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br	48(1)	40(1)	71(1)	5(1)	2(1)	2(1)
N	35(2)	30(2)	42(2)	-1(2)	-4(2)	0(2)
C4	52(3)	37(3)	64(3)	9(3)	6(3)	-3(2)
C1	45(3)	41(3)	41(2)	-4(2)	-8(2)	3(2)
C3	53(3)	36(3)	87(4)	-7(3)	-7(4)	-1(3)
C2	46(3)	46(3)	52(3)	-15(2)	-11(2)	4(2)
C11	47(3)	55(3)	57(3)	-4(3)	-12(3)	5(3)
C5	39(3)	43(3)	42(2)	6(2)	1(2)	3(2)
C51	49(4)	77(5)	58(4)	4(3)	13(3)	8(3)
C12	67(4)	57(3)	42(3)	3(3)	-1(3)	0(3)
C52	69(4)	70(4)	43(3)	6(3)	-4(3)	7(3)

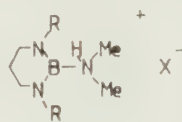
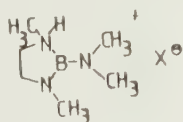
Tab. 17.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
für 10.1, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_i
H1	6657(81)	911(82)	2539(48)	70
H11	9537(77)	1821(81)	3645(48)	70
H17	8921(84)	1070(79)	4608(54)	70
H12	5244(76)	1480(81)	4290(46)	70
H13	8789(70)	410(72)	3571(47)	70
H15	6351(79)	1321(78)	5072(52)	70
H16	6135(78)	231(82)	4154(50)	70
H21	7721(73)	3642(74)	4677(42)	70
H22	6282(72)	3801(73)	4103(47)	70
H31	7951(82)	5220(72)	3347(50)	70
H32	8994(84)	4180(73)	3246(48)	70
H41	7856(78)	4691(69)	1687(48)	70
H51	9686(79)	2360(72)	1942(47)	70
H54	9042(85)	2379(82)	975(60)	70
H55	8791(70)	1166(73)	1467(46)	70
H52	6626(79)	2947(76)	441(49)	70
H53	5352(77)	2674(74)	1064(49)	70
H56	6178(82)	1412(89)	748(48)	70
H2	5816(87)	2034(75)	2673(48)	70
H42	6391(85)	4503(76)	2229(55)	70

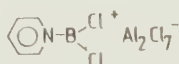
Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war einerseits die Darstellung von Kationen des Bors mit der Koordinationszahl 3 und andererseits die Lösung von strukturellen Fragen, bevorzugt von Heterocyclen des Bors.

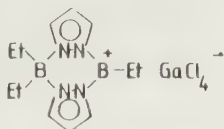
Die Erzeugung von Kationen des Typs $(R_2N)_2B(NHR_2)^+$ gelang durch Addition eines Protons an Dimethylamino-B-substituierte cyclische Aminoborane. Dieses koordiniert bei 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaborolidinen am Ringstickstoff, während bei den sechsgliedrigen 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaborinane der Angriff am exocyclischen N-Atom erfolgt. Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten wird der Abbau von Ringspannung im fünfgliedrigen Ring angesehen.



Versuche zur Erzeugung von Kationen $py \cdot BX_2^+$ durch Halogenid-Abspaltung aus $py \cdot BX_3$ mit AlX_3 führte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel entweder zu den halogenverbrückten Verbindungen der Struktur C, oder wie im Falle von $py \cdot BCl_3$ mit $AlCl_3$ (Molverhältnis 1:2) zur ionischen Verbindung D.



Ionische Zwischenstufen spielen auch bei der elektrophilen Substitution an Pyrazabolen eine Rolle; sie wird belegt durch die spektroskopische Charakterisierung einer Zwischenstufe E, die bei der Umsetzung von Tetraethylpyrazabol mit GaCl_3 nachweisbar ist.



E

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Strukturermittlung von überwiegend Borheterocyclen und Bor-Stickstoffsystemen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

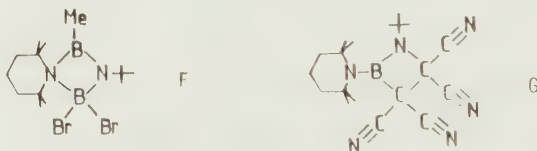
So gelang die Lösung des Konformationsproblems von Pyrazabolen in Abhängigkeit von den Substituenten. Es zeichnete sich ab, daß im festen Zustand die bevorzugte Konformation die Bootform ist. Ausnahmen davon zeigen nur die B,B'-transsubstituierten sesselförmigen Pyrazabole, die in dieser Konformation eine Symmetriehöhung erfahren, sowie die Tetrachlor- und Tetrabrompyrazabole, die in einer planaren Anordnung die beste Packung und die stärksten HalHal-van-der-Waals-Wechselwirkungen erreichen.

Zur Frage der Ringkonformation von Silaborazinen ergab die Untersuchung von zwei Vertretern, daß diese ebenso wie die Borazine einen planaren Heterocyclen besitzen.

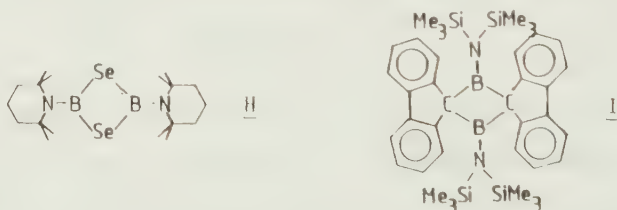
Die Strukturuntersuchung eines B,B'-Diamino-substituierten Aza-diboriridins zeigt alternierende BN-Bindungsabstände auf; die gefundene Konformation stellt für den Grundkörper eine energetisch

ungünstige Struktur dar; sie legt nahe, daß sterische, sowie Packungseffekte für ihre Stabilisierung verantwortlich sind.

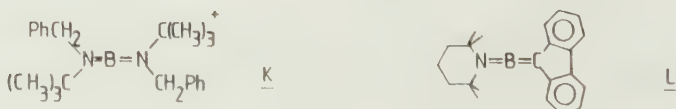
Durch Reaktion von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ mit Tetracyanoethylen bzw. Methylbordiobromid werden die beiden isoelektronischen Vierringheterocyclen F und G erhalten. Beide sind gekennzeichnet durch eine lange BC- bzw. BN-Bindung. Diese legen nahe, daß der Angriff von $\text{C}_2(\text{CN})_4$ bzw. MeBBr_2 am Iminostickstoff stattfindet.



Mit der Untersuchung zweier weiterer Vierringe H und I schloß sich die Reihe der dimeren BX-Verbindungen ($\text{X} = \text{CR}_2$, NR und Chal). Dabei nimmt die exocyclische BN-Bindung in der Reihe $\text{NR} > \text{CR}_2 > \text{Chal}$ ab.



Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung des zweifach koordinierten Bor(1+)-Kations K und eines Methylenborans L sicherte die Heteroallenstruktur dieser Verbindungen und führte zur experimentellen Bestimmung der Bindungslänge für eine BC-Doppelbindung



Abschließend wird die Konformation des sterisch anspruchsvollen tmp-Liganden in Verbindungen mit der tmp-Gruppierung vergleichend untersucht. Der tmp-Sechsring liegt meist in einer abgeflachten Sesselkonformation vor; ausschlaggebend für die Konformation ist die Hybridisierung am N- und B-Atom und vor allem, wie stark das freie Elektronenpaar des tmp-Liganden zur elektronischen Absättigung des Bor-Atoms beansprucht wird.

Literaturverzeichnis

- 1) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl.; Verlag Chemie; Weinheim, 1976; Boron Compounds Vol 37, S 32ff, 126ff.
- 2) W.DILTHEY, F. EDUARDOFF und F.J. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 344, 300 (1906).
- 3) R.W. PARRY und S.G.SHORE, J. Am. Chem. Soc. 80, 8, 12, 15 (1958); R.D. SCHULTZ und R.W. PARRY, J. Am. Chem. Soc. 80, 4 (1958).
- 4) S. G. SHORE in E.L. MUETTERTIES (Hrsg.): "Boron Hydride Chemistry". Academic Press, New York 1975; H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. 95, 1505 (1962); B.M. MIKHAILOV, T.A. SHCHEGOLEVA und V.D. SHELUDYAKOV, Isvest. Akad. Nauk. SSSR, 1963, 81b.
- 5) G.E. RYSCHKEWITSCH in E.L. MUETTERTIES (Hrsg.): "Boron Hydride Chemie". Academic Press, New York 1975.
- 6) a) J. HIGASHI, A.D. EASTMAN und R.W.PARRY, Inorg. Chem. 21, 716 (1982);
b) H. NÖTH, R. STAUDIGL und H.U. WAGNER, Inorg. Chem. 21, 706 (1982).
- 7) A. TRESTIANU, M. MICULESCU-MAJEWSKA, I. BALLY, A. BARABAS und A.T. BALABAN, Tetrahedron 24, 2499 (1968).
- 8) C.K. NARULA und H. NÖTH, Z. Naturforsch. B38, 1161 (1983).
- 9) C.K. NARULA und H. NÖTH, Inorg. Chem. 23, 4147 (1984); C.K. NARULA und H. NÖTH, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1984, 1023; S. WEBER, Diplomarbeit, Universität München, 1981; B. RASTHOFFER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 10) G.E. RYSCHKEWITSCH und J.W. WIGGINS, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1790.
- 11) K. NIEDENZU und H. NÖTH, Chem. Ber. 116, 1132 (1983).
- 12) K. ANTON, C. EURINGER und H. NÖTH, Chem. Ber. 117, 1222 (1984).
- 13) C.K. NARULA, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14) K. ANTON, H. NÖTH und H. POMMERENING, Chem. Ber. 117, 2479, 2495 (1984).
- 15) K. ANTON, P. KONRAD und H. NÖTH, Chem. Ber. 117, 863 (1984).
- 16) H. BOCK und W. FUSS, Chem. Ber. 104, 1687 (1971).

- 17) T.R. BEATTIE, I.GILSON und G.A. OZUI, J. Chem. Soc. A 1968, 1092.
- 18) G. BERAN, A.J. CARTY, H.A. PATEL und G.J. PALENIK, Chem. Comm. 1970, 223.
- 19) K. ANTON, Dissertation, Universität München, 1982.
- 20) A.J. CARTY, Canad. J. Chem. 46, 3779 (1968).
- 21) A.J. CARTY, Canad. J. Chem. 45, 3187 (1967);
L.A. WOODWARD und A.A. NORD, J. Chem. Soc. 3721 (1956).
- 22) R. STAUDIGL, Dissertation, Universität München, 1981.
- 23) E.W. POST und J.C. KOTZ, International Review of Science, Inorg. Chem. Series 2, Vol 1, B293, 219.
- 24) B. BENTON-JONES, M.E.A. DAVIDSON, J.S. HARTMAN, J.J. KLASSEN und J.M. MILLER, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1972, 2603.
- 25) O.P. SHITOV, S.L. IOFFE, V.A. TORTAKOVSKII und S.S. NOVIKOV, Russ. Chem. Rev. 39, 906 (1970).
- 26) "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie"; Springer Verlag, Berlin 1975; Vol 23, Supplement Boron Compounds 5, 1-8.
- 27) S. TROFIMENKO, J. Am. Chem. Soc. 88, 1842 (1966).
- 28) S. TROFIMENKO, J. Am. Chem. Soc. 89, 4984 (1967).
- 29) E. HANECKER, T.G. HODGKINS, K. NIEDENZU und H. NÖTH, Inorg. Chem. 24, 459 (1985).
- 30) N.W. ALCOCK, und J.F. SAWYER, Acta Cryst. B30, 2899 (1974).
- 31) E.M. HOLT, S.L. TEBBEN, S.L. HOLT und K.J. WATSON, Acta Cryst. B33, 1986 (1977).
- 32) C.P. BROCK, K. NIEDENZU, E. HANECKER und H. NÖTH, Acta Cryst. C41, 1458 (1985).
- 33) J.L. HOARD, S. GELLER und T.B. OWENS, Acta Cryst 4, 405 (1951);
S. GELLER und J.L. HOARD, Acta Cryst. 3, 121 (1950);
T.D. COYLE und F.G.A. STONE, Progr. Boron Chem. 1, 83 (1964);
S. GELLER, und J.L. HOARD, Acta Cryst. 4, 399 (1951);
H. HESS, Acta Cryst. B25, 2338 (1969).
- 34) J. BERTHOUD, J. ELGUERO und E. REFRAT, Acta Cryst. B26, 1880 (1970).
- 35) K.B. LIPKOWITZ, P.W. RABIDEAU, D.J. RABER, I.E. HARDEE,
P.v.R. SCHLEYER, A.J. KOS und R.A. KAHN, J. Org. Chem. 47, 1002 (1982).
- 36) P.W. RABIDEAU, Acc. Chem. Res. 11, 141 (1978).
- 37) W.G. FERRIER und J. IBALL, Chem. Ind. (London), 1296 (1954).

- 38) U. WANNAGAT, E. BOGUSCH und R. BRAUN, J. Organomet. Chem. 19, 367 (1969).
- 39) I. GEISLER und H. NÖTH, Chem. Ber. 103, 2234 (1970).
- 40) H. NÖTH, W. TINHOF und T. TAEGER, Chem. Ber. 107, 3113 (1974).
- 41) H. NÖTH und W. TINHOF, Chem. Ber. 108, 3109 (1975).
- 42) K. BARLOS und H. NÖTH, Z. Naturforsch. 35B, 415 (1980).
- 43) M. HESSE, U. KLINGEBIEL und L. SKODA, Chem. Ber. 114, 2287 (1981).
- 44) E. HANECKER und H. NÖTH, Z. Naturforsch. 40B, 717 (1985).
- 45) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband zur 8. Auflage, Band 51, S 26ff.
- 46) W. CLEGG, G.M. SHELDRIK und D. STALKE, Acta Cryst. C40, 816 (1984).
- 47) W. CLEGG, M. NOLTEMEYER, G.M. SHELDRIK und N. VATER, Acta Cryst. B36, 2461 (1980).
- 48) W. CLEGG, G.M. SHELDRIK und D. STALKE, Acta Cryst. C40, 433 (1984).
- 49) G.W. ADAMSON und J.J. DALY, J. Chem. Soc. A1970, 2724.
- 50) TH. FRANZ, E. HANECKER, H. NÖTH, W. STÖCKER, W. STORCH und G. WINTER, Chem. Ber., im Druck.
- 51) M.HILDENBRAND, H. PRITZKOW, V. JENNECK und W. SIEBERT, Angew. Chem. 96, 371 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 371 (1984).
- 52) J.G. BULLEN und N.H. CLARK, J. Chem. Soc. A1970, 992
- 53) K. LONSDALE, Natur 184, 1060 (1959).
- 54) H. NÖTH, R. STAUDIGL und W. STORCH, Chem. Ber. 114, 3024 (1981)
- 55) H.S. TURNER und R.J. WARNE, J. Chem. Soc. 1965, 6421; Proc. Chem. Soc. 1962, 69.
- 56) F. DIRSCHL, F. HANECKER, H. NÖTH und W. RATTAY, Z. Naturforsch. 41B, 32 (1986).
- 57) F. DIRSCHL, Dissertation, Universität München, 1984.
F. DIRSCHL, H. NÖTH und W. WAGNER, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1984, 1533.
- 58) K. HEDBERG und V. SCHOMAKER, California Institute of Technology, Technical Report 1 (1951);

- M. ATOJI, P.J. WHEATLEY und W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. 27, 196 (1957);
 L. TREFONAS und W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. 28, (1958);
 H. FUSSTETTER, J.C. HUFFMANN, H. NÖTH und R. SCHAEFFER, Z. Naturforsch. 31B, 1441 (1976);
 H. NÖTH, Z. Naturforsch. 39B, 1463 (1984);
 W.N. LIPSCOMB, Boron Hydrides: W.A. BENJAMIN, New York.
- 59) P.H.M. BUDZELAAR und P.v.R. SCHLEYER, Organomet., im Druck.
 60) K. HEDBERG und R.V. SCHOMAKER, J. Am. Chem. Soc. 73, 1482 (1951).
 61) P.H.M. BUDZELAAR, A.J. KOS, I. CLARK und P.v.R. SCHLEYER, Organomet. 4, 429 (1985).
 62) H. NÖTH, R. STAUDIGL und H.U. WAGNER, Inorg. Chem. 21, 706 (1982).
 63) W.J. HEHRE und J.A. POPLE, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6941.
 64) S. WEBER, Dissertation, Universität München, 1984.
 65) H. NÖTH und S. WEBER, Z. Naturforsch. 38B, 1460 (1983).
 66) P.H. CLIPPARD, J.C. HANSON und R.C. TAYLOR, J. Cryst. Mol. Strukt. 1, M363 (1971).
 67) M.F. LAPPERT, P.P. POWER, A.R. SANGER und R.C. SRIVASTA, Metal and Metalloid Amides, Kapitel 4, Ellis Horwood Publishers, Chichester, U.K. (1980).
 68) Q. JOHNSON, J. KANE und R. SCHAEFFER, J. Am. Chem. Soc. 92, 7614 (1970). BN in $B_2Cl_4 \cdot 2NMe_2$: 1.756 Å.
 69) U. WIETELMANN, Dissertation, Universität München, 1986.
 70) B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
 71) D. MANNIG, C.K. NARULA, H. NÖTH und U. WIETELMANN, Chem. Ber. 118, 3/48 (1985).
 72) H. NÖTH und U. WIETELMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.
 73) S. LINDAY, H.M. SEIP und W. SIEBERI, Acta Chem. Scand. A29, 265 (1975).
 74) B. KREBS et al. (Privatmitteilung an Prof. Nöth) untersuchte eine Reihe von Selenoboraten und BSe_2 röntgenographisch.
 75) M. HILDENBRAND, H. PRITZKOW, U. ZENNECK und W. SIEBERI, Angew. Chem. 96, 371 (1984). BN in $(Me_2NBtBu)_2$: 1.415 und 1.404 Å.
 76) S.H. BAUER und J.Y. BEACH, J. Am. Chem. Soc. 63, 1394 (1941);
 Z.V. ZVONKOVA und V.P. GLUSKOVA, Kristallografija SSR 3,

- 599 (1958); Physics Chrystallography 3, 564;
S.R. REITIG und J. TROTTER, Can. J. Chem. 55, 3071 (1977);
W. FENZEL, C. KRÜGER und R. KÖSTER, unveröffentlicht (1978)
zitiert im Houben-Weyl 13, 3c S 475;
R. BOESE und D. BLÄSER, Chem. Ber. 116, 3338 (1983).
BO zwischen 1.33 und 1.38 Å.
- 77) G.W. BUSHNELL und G.A. RIVETT, Can. J. Chem. 55, 3294 (1977);
W. DIERCKS und B. KREBS, Angew. Chem. 89, 327 (1977);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 313 (1977).
- 78) P.I. PAETZOLD, A. RICHTER, T. THIJSEN und S. WÜRTENBERG,
Chem. Ber. 112, 3811 (1979);
H. HESS, Acta Cryst 25B, 2334 (1969).
- 79) P. PAETZOLD und C.v. PLOTHO, Chem. Ber. 115, 2819 (1982);
P. PAETZOLD, C.v. PLOTHO, G. SCHMID, R. BÖSE, B. SCHRADER,
D. BOUGEARD, U. PFEIFFER, R. GLEITER und W. SCHÄFER, Chem.
Ber. 117, 1089 (1984).
- 80) H. NÖTH und R. STAUDIGL, Angew. Chem. 93, 830 (1981).
- 81) P. KÖLLE und H. NÖTH, Chem. Ber. 119, 313 (1986).
- 82) B. GLASER und H. NÖTH, Angew. Chem. 97, 424 (1985).
- 83) R. BOESE, N. FINKE, J. HENKELMANN, G. MAIER, P. PAETZOLD,
H.P. REISENAUER und G. SCHMID, Chem. Ber. 118, 1644 (1985).
- 84) T.H. TULIP, P.W.R. CORFIELD und J.A. IBERS, Acta Cryst. B34,
1549 (1978).
- 85) H.R. LUSS und D.L. SMITH, Acta Cryst. B28, 884 (1972).
- 86) D. BLADANSKI und D. REWICK, Chem. Ber. 110, 3920 (1977).
- 87) H. IRMGARTINGER, E. KURDA, H. RODEWALD, A. BERNDT, R. BOLZE
und K. SCHLÜTER, Chem. Ber. 115, 967 (1982).
- 88) J. LAMBRECHT, L. ZSOLNAI, G. HUTTNER und J.C. JOCHIMS,
Chem. Ber. 115, 172 (1982).
- 89) A.T. VINCENT und P.J. WHEATLEY, J. Chem. Soc. Perkin Trans 2,
687 (1972).
- 91) W. RUNGE, Structural Chemistry, in The Chemistry of Ketenes,
Allenes and Related Compounds, Herausgeber S. Patai, J.
Wiley, New York, 1980.
- 90) G.J. BILLEN, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 858 (1973).
- 92) J. LAMBRECHT, B. GAMBEKE, J.v. SEYERL, G. HUTTNER, G. KOLL-

- MANNSEBERGER-VON NELL, S. HERZBERGER und J.C. JOCHIMS, Chem. Ber. 114, 3751 (1981).
- 93) K. NEUKIRCHINGER, Dissertation, Universität München, 1986.
- 94) P.H. CLIPPARD, J.C. HANSON und R.C. TAYLOR, J. Cryst. Mol. Struct. 1, 363 (1971).
- 95) A.T. MC PHAIL, K.D. ONAN, B.F. SPIELVOGEL und P. WISIAN-NEILSON, J. Chem. Research, 1978, (S) 205, (M) 2601.
- 96) M. BÜRKLIN, E. HANECKER, H. NÖTH und W. STORCH, Angew. Chem. 97, 980 (1985).
- 97) A.H. COWLEY, H.C. CUSHNER und J.S. SZOBOTA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7784 (1978).
- 98) S. POHL, Chem. Ber. 112, 3159 (1979).
- 99) C. ESCOBAR, H. CID-DRESDNER, D. BOYS und M. PRÉNDEZ, Bull. Soc. Fr. Minér. Christ. 9B, 215 (1973);
E.J. SMALL und G.M. SHELDRIK, Acta Cryst. B29, 2027 (1973).
- 100) C. RÉRAT, Acta Cryst. 13, 72 (1960).
- 101) K. NIEDENZU und J.W. DAWSON, Inorganic Synthesis 10, 135 (1967).
- 102) GATES et al., Spectrochim. Acta 21, 1445 (1968);
SCHMELBACH, Inorg. Chem. 8, 1414 (1969);
KESTER et al., J. Organomet. Chem. 73, 205 (1974);
LANDESMANN et al., J. Amer. Chem. Soc. 83, 2663 (1961).
- 103) E. HANECKER, Diplomarbeit, Universität München, 1983.
- 104) S. TROFIMENKO, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3165 (1967).
- 105) W. CLEGG, Acta Cryst. A37, 22 (1981).

LEBENS LAUF

Name: Elisabeth Hanecker

Geburtsdatum: 5. November 1954

Geburtsort: Neuburg an der Donau

Eltern: Adam Hanecker
Gertrud Hanecker, geb. Sedlatschek

Schulausbildung: September 1961 bis Juli 1966: Besuch der
Volkschule in Neuburg an der Donau
September 1966: Übertritt ins Descartes-
Gymnasium in Neuburg an der Donau
Mai 1975: Reifeprüfung am Descartes-
Gymnasium

Ausbildung: August 1975 bis März 1977: Ausbildung
bei der Oberfinanzdirektion München

Studium: Oktober 1977: Beginn des Chemiestudiums
an der Universität München
November 1980: Diplomvorprüfung
Juli 1982: Diplomhauptprüfung
September 1982 bis Juni 1983 : Diplom-
arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Noth
Juli 1983 bis Mai 1986: Anfertigung der
Dissertation unter gleicher Anleitung

